



TITLE:

飽和土壌水中における放射性核種の吸着・挙動に関する基礎的研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

福井, 正美

CITATION:

福井, 正美. 飽和土壌水中における放射性核種の吸着・挙動に関する基礎的研究. 京都大学, 1985, 工学博士

ISSUE DATE:

1985-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r5559>

RIGHT:



飽和土壤水中における放射性核種の
吸着・挙動に関する基礎的研究

昭和 59 年

福 井 正 美

目 次

第1章	序 論	1
1.1	概 説	1
1.2	環境中における放射性物質	2
1.2.1	自然放射性核種とその分布	3
1.2.2	自然放射性核種による人体の被曝線量	5
1.2.3	フォールアウトによる人体の被曝線量	6
1.3	環境中への放出放射能の制御	8
1.3.1	環境汚染源としての放出放射能	8
1.3.1.1	放射性物質取扱施設における人工放射性核種	8
1.3.1.2	原子力発電所から発生する放射性廃棄物	8
1.3.1.3	核燃料再処理施設から発生する放射性廃棄物	10
1.3.2	放射性廃棄物の処理	12
1.3.2.1	気体廃棄物の処理	12
1.3.2.2	液体廃棄物の処理	14
1.3.2.3	液体廃棄物の固化処理	16
1.3.2.4	固体廃棄物の処理	16
1.3.3	放射性廃棄物の隔離処分	16
1.3.3.1	深海投棄処分	17
1.3.3.2	深層地中処分	19
1.4	放出放射能と環境基準	20
1.4.1	環境基準と環境モニタリング	20
1.4.2	環境中への放射能の計画放出実績	22
1.4.2.1	沿岸海洋への低レベル放射性廃液の放出	22
1.4.2.2	地中放出处分	23
1.4.3	環境中への放射能の事故放出	24
1.5	本研究の目的と概要	24
1.5.1	放射性物質による環境汚染に関する問題点のまとめ	24
1.5.2	研究目的と概要	25
	参考文献	27
第2章	トリチウム水を用いた多孔性媒質内における分子の分散現象に関する研究	30
2.1	概 説	30
2.1.1	緒 言	30
2.1.2	従来の研究	30
2.2	多孔性媒質内における溶質の分散機構および分散係数の測定法	32
2.2.1	緒 言	32
2.2.2	分散係数の測定法	32
2.3	HTOの分散係数とそれに及ぼす物理的因子の影響	36
2.3.1	緒 言	36

2.3.2	実験方法	36
2.3.2.1	実験材料および実験装置	36
2.3.2.2	トレーサ濃度および放射能測定法	37
2.3.2.3	実験手順	37
2.3.3	実験結果および考察	39
2.3.3.1	間隙内平均流速とPe数	39
2.3.3.2	間隙内平均流速と分散係数	40
2.3.3.3	分子拡散が破過曲線に及ぼす影響	41
2.3.3.4	充填材粒子径の影響	42
2.3.3.5	流下距離が破過曲線に及ぼす影響	43
2.4	HTOをトレーサとした非定常濃度流入源の流出濃度予測	46
2.4.1	緒言	46
2.4.2	流出濃度予測のための差分解析	46
2.4.3	HTO非定常濃度流入源の流出予測	48
2.4.3.1	実験方法	48
2.4.3.2	実験結果および考察	49
2.5	結語	51
	参考文献	52
第3章	底質土層内における長寿命放射性核種の拡散、沈着に関する研究	54
3.1	概説	54
3.2	ガラスビーズおよび底質土層内における非吸着性物質の有効拡散係数	54
3.2.1	緒言	54
3.2.2	多孔性媒質内におけるイオンもしくは分子の有効拡散係数の測定法	56
3.2.3	実験方法	57
3.2.3.1	実験材料および拡散実験装置	57
3.2.3.2	拡散実験法	58
3.2.3.3	拡散物質および濃度測定法	59
3.2.4	実験結果および考察	59
3.2.4.1	ガラスビーズ充填材中におけるHTOの有効拡散係数	59
3.2.4.2	豊浦砂層内におけるHTOおよびCl ⁻ の有効拡散係数	61
3.2.4.3	池底質土および圃場土層内におけるHTOの有効拡散係数	62
3.3	底質砂層内における放射性核種の挙動	63
3.3.1	緒言	63
3.3.2	陸水圏における微量金属元素	63
3.3.3	底質砂層内における放射性核種の拡散および吸着現象	65
3.3.3.1	従来の研究	65
3.3.3.2	底質砂層内における吸着性放射性核種の移行モデル	66
3.3.3.3	実験方法	70
1)	実験材料および拡散実験装置	70
2)	拡散物質	70

3)	拡散実験手順	70
4)	放射能測定法	71
3.3.3.4	実験結果および考察	71
1)	上層液濃度変化および砂層内吸着濃度分布	73
2)	吸着モデルの検討および砂層内における見かけの拡散係数の算定	79
3.4	結語	83
	参考文献	84
第4章	飽和土壌水中における放射性核種の移動に関する実験的研究	86
4.1	概説	86
4.2	土壌の特性	86
4.2.1	緒言	86
4.2.2	土壌の生成およびその構成物質	87
4.2.3	土壌コロイドの物理、化学的特性	90
4.3	放射性無機陰イオンの細砂への吸着および脱離	90
4.3.1	緒言	90
4.3.2	実験方法	91
4.3.2.1	拡散物質	91
4.3.2.2	実験材料	92
4.3.2.3	実験装置	92
4.3.2.4	放射能測定法	92
4.3.2.5	実験手順	93
4.3.3	実験結果および考察	95
4.3.3.1	サンプリングによる放射能濃度測定誤差	95
4.3.3.2	陰イオン状放射性核種の吸着強度の検討	95
4.3.3.3	^{36}Cl の細砂への吸着および脱離	95
4.3.3.4	^{32}P の細砂への吸着および脱離	98
4.3.3.5	^{35}S の細砂への吸着および脱離	99
4.3.3.6	^{131}I の細砂への吸着および脱離	100
4.4	放射性無機陽イオンの細砂への吸着および脱離	105
4.4.1	緒言	105
4.4.2	実験方法	105
4.4.2.1	拡散物質	105
4.4.2.2	実験材料および実験手順	106
4.4.2.3	放射能測定法	107
4.4.3	実験結果および考察	108
4.4.3.1	バッチ実験結果	108
1)	pHが分配係数におよぼす影響	108
2)	土壌微粒子成分が分配係数におよぼす影響	108
4.4.3.2	小カラムによる放射性核種の流出パターン	109

4.4.3.3	有機溶媒抽出実験結果	114
4.4.3.4	共存陰イオンが挙動におよぼす影響	114
4.4.3.5	担体濃度が吸着分布におよぼす影響	118
4.4.3.6	流入液量に伴う吸着分布の変化	118
4.4.3.7	脱離による再吸着分布の形状	122
4.4.3.8	pHをパラメータにした吸着分布と破過曲線	124
4.5	結語	129
	参考文献	131
第5章	土壌水中における拡散物質の吸着モデルに関する研究	133
5.1	概説	133
5.1.1	緒言	133
5.1.2	吸着モデルに関する従来の研究	133
5.2	非線形吸着モデルとその数値解析	137
5.2.1	緒言	137
5.2.2	2、3の吸着モデル	138
5.2.2.1	二段階吸着モデル（モデル-1）	138
5.2.2.2	二成分吸着モデル（モデル-2）	138
5.2.2.3	Lindstrom モデル（モデル-3）	138
5.2.3	非線形吸着式の疑似線形化と差分解析	139
5.2.4	差分解析結果および考察	144
5.3	CsおよびSrイオンの吸着と流出濃度予測	153
5.3.1	緒言	153
5.3.2	実験方法	154
5.3.3	実験結果および考察	154
	1) 破過曲線および砂層分布におよぼす流入濃度の影響	155
	2) 破過曲線におよぼす流速の影響	156
	3) Csイオンの脱離機構	157
	4) SrおよびCsイオンの挙動モデル	159
5.4	結語	162
	参考文献	163
第6章	野外帯水層内における地下水流動と放射性物質による 地下水汚染評価に関する研究	166
6.1	概説	166
6.2	地下水中自然放射能の測定による水文現象の検討	166
6.2.1	緒言	166
6.2.2	地下水中自然放射能調査地域の地形および地質の概要	167
6.2.2.1	泉南地域における大阪層群地層	167
6.2.2.2	原子炉建家予定地周辺の概況	168
6.2.3	原子炉予定地周辺の地下水位変動	170

6.2.3.1	地下水位測定装置および方法	170
6.2.3.2	結果および考察	170
6.2.4	地下水中 ^{222}Rn 濃度とその変動	172
6.2.4.1	^{222}Rn 濃度測定用試料水	172
6.2.4.2	試料水の採取方法および前処理	172
6.2.4.3	水中 ^{222}Rn 濃度の測定法	172
6.2.5	測定結果および考察	174
6.2.5.1	試料水中における放射性核種の同定および測定誤差の検討	174
6.2.5.2	環境試料水中の ^{222}Rn 濃度	176
6.2.5.3	浅層地下水中 ^{222}Rn 濃度の分布と変動	178
6.3	人工トレーサ法による浅層地下水流動の検討	181
6.3.1	緒言	181
6.3.2	野外実験地区の地形および地層	181
6.3.3	浅層地下水位の変動	182
6.3.3.1	地下水位測定法	182
6.3.3.2	結果および考察	182
6.3.4	揚水試験による地下水流速の推定	184
6.3.4.1	修正平衡式による傾斜地層の透水係数測定法	184
6.3.4.2	揚水実験方法	184
6.3.4.3	結果及び考察	185
6.3.5	ハロゲン化物を指標とした浅層地下水流動の検討	185
6.3.5.1	トレーサ試験の概要	185
1)	トレーサの選定	185
2)	実験方法	185
3)	濃度測定法	185
6.3.5.2	試験結果及び考察	186
6.4	放射性廃棄物処分に伴う環境汚染の簡易評価法	190
6.4.1	緒言	190
6.4.2	地下水汚染の簡易評価法	190
6.4.2.1	評価条件	190
6.4.2.2	評価に用いた計算式	191
6.4.3	評価結果および考察	193
6.4.3.1	放射性廃液の処分に対する評価	193
6.4.3.2	固化体投棄処分における地下水汚染評価	199
6.5	結語	201
	参考文献	202
第7章	結論	204
7.1	本研究の総括および成果	204
7.2	今後の研究課題	210
	謝辞	211

主な記号一覧表

C, C_e	: 液中における拡散物質濃度およびその平衡濃度
C_i	: 放射性物質を内蔵した固化体からの漏洩に基づく流入境界濃度
C_o	: 液中全陽イオン濃度もしくは流入境界原液濃度
C_t	: シンチレータ-中 ^{222}Rn 濃度
C_s	: 初期における固化体内の放射性物質内蔵量
$C(t)$: 多孔性媒質上層液濃度
D	: 流れ系での分子拡散係数をも含んだ分散係数
D	: Danckwertsにより定義された分散係数
D_p	: 多孔性媒質中での拡散係数($=D_e/p$)
d	: 固化体直径もしくは管径
D_e, D_m	: 有効拡散係数および分子拡散係数
D_t, D_w	: ^{222}Rn の空気にたいするトルエンおよび水への分配係数
F_z	: 拡散距離 z における媒質単位断面積あたりの拡散速度
H	: 多孔性媒質上層液の深さ
h_1, h_2	: 揚水井からの距離 r_1, r_2 地点における地下水頭
J	: 破過曲線 $\tau=1$ における濃度勾配
$K_o, K_1, K_2, k_1 \sim k_{11}$: 吸着モデル式に含まれるパラメータ-とくに K_1 は分配係数、 k_{11} は一次反応型の速度定数を意味する
K_s', K_i'	: 2段階吸着モデルにおける土粒子表面および内部の吸着平衡定数
k_s', k_i'	: 2段階吸着モデルにおける土粒子表面および内部の吸着速度定数
k_f', k_b'	: Lindstromモデルにおける吸着および脱離速度定数
L	: 拡散(移送)距離定数もしくは放射性物質を内蔵した固化体の主軸方向長さ
M, M_o	: 任意時間 t および $t=0$ における固化体内放射性物質の内蔵量
M_m	: 平均地下帯水層厚さ
p	: 多孔性媒質の空隙率
P	: 帯水層の透水係数もしくは降雨量
Pe	: ペクレ数 ($VL/4D$)
Q	: 固相吸着濃度もしくは揚水率
Q_f	: 透水流量率
Q_a	: 固相吸着濃度を土粒子表面と内部に分けた場合、その総濃度
Q_e	: 吸着平衡時における固相濃度
q	: 無次元化した吸着濃度
r	: 土粒子内部の平衡吸着濃度に対する濃度比率
r_1, r_2	: 揚水井からの距離
R	: ガス定数
R_a	: 土粒子内部吸着濃度
R_o	: 土粒子内部飽和吸着濃度
Re	: レイノルズ数
s	: 土粒子表面の平衡吸着濃度に対する吸着濃度の比率

S_a	: 土粒子表面吸着濃度
S_o	: 土粒子表面飽和吸着濃度
S_d	: 媒質拡散断面積
S_{1u}, S_{2u}	: 揚水井から上流 r_1, r_2 地点における地下水位
S_{1d}, S_{2d}	: 揚水井から下流 r_1, r_2 地点における地下水位
t	: 拡散 (移流) 時間変数
T	: 拡散 (移流) 時間定数
V	: 間隙内断面平均流速
V_d	: 多孔性媒質体積
V_u	: 多孔性媒質に接触する上層液量
V_a	: 分液ロート内の空気体積
V_t	: 分液ロート内のトルエン容積
V_w	: 分液ロート内の試料水容積
V_{vt}	: 測定バイアル内のシンチレータ-容積
$w (=C/C_e)$: 無次元化もしくは放射性物質崩壊補正後の液中拡散物質濃度
x	: 拡散 (移流) 距離変数
$z (=x/L)$: 無次元化された移流距離変数もしくは鉛直距離変数
α	: 多孔性媒質内における見かけの拡散係数
ϵ_1, ϵ_2	: 平衡状態における飽和表面吸着濃度に対する平衡吸着濃度の比率および液相中全カチオン濃度に対する着目カチオンの平衡濃度の比率
ρ	: 液体密度
μ	: 流体静粘性係数
τ	: 無次元拡散時間 (V_t/L) もしくはカラム間隙水量に対する流入液量の比率
ϕ	: 拡散易動度 (Diffusivity)
ξ	: 無次元拡散距離変数
η	: 無次元拡散時間変数
η_b	: 固化体からの放射性核種の漏洩率
γ	: 媒体 (土粒子) の真密度
λ	: 放射性物質崩壊定数
ω_1, ω_2	: Lindstrom 型吸着モデルにおける拡散物質の吸着および脱離確率

第 1 章 序 論

1. 1 概 説

地球上における人類の活動が量的にも、また質的にも活発になるに従い、人類社会が環境に及ぼす影響は大きく、自然を開発する姿勢だけでは人類が存続しえないことは自明の理である。即ち、ある時代の社会の要請(ニーズ)により造りだされた新しい技術は社会にプラスの効果だけではなく、マイナスの効果も及ぼすことがある。従って、その新しい技術は社会的、経済的、政治的および自然科学的に評価、検討されなければならない。現在、産業活動とそれから誘起される社会へのマイナス効果は社会のニーズと交錯して微妙な平衡状態を醸しだしている。エネルギー問題はまさに近世社会以後、人類と環境とが共存していくための懸案であると考えられる。

資源の有効的利用は熱効率、廃棄物の再利用などに関する技術的見地だけからではなく、生態系をも含めた環境汚染の観点からもエネルギー問題として評価されなければならない。しかしながら、鉱工業による重金属汚染、石炭、石油など化石燃料の燃焼による環境汚染および化学工場廃水による環境汚染などの事例は、それらの現象が顕在化しはじめてから枚挙にいとまがなく、生態系の破壊、人体への直接的および遺伝的障害、さらには生命を奪うまでの環境汚染が問題となっている。このような公害を生じさせる汚染物質は重金属や化学物質であるが、これらの放出基準や環境基準を制定し、また監督する立場の行政管理者の責任は重大である。さらに関連する分野の自然科学者にもそれらの基準を、環境容量を考慮した総量規制もしくは環境アセスメントの観点からも再検討する責務があろう。

20世紀中期に軍事的利用として開発された原子力エネルギーは、その後原子力発電にみられる典型的な平和利用としても著しい技術開発がなされ、燃焼エネルギーに代わる核エネルギーとして現在、社会に供給されるに至った。そして、天然ウランを原料とするプルトニウム燃料による高速増殖炉のエネルギーサイクルが確立するまでもしくは高温プラズマ場での核反応エネルギーを利用した核融合炉が実用化されるまでは、その過渡的段階としてはあるが通常核分裂エネルギーの利用がエネルギー源の主要な比重を占めることは明らかである。このような現状において、原子力およびその関連産業が平和利用に限定した場合においても、社会にマイナスの効果を及ぼす現象が生ずることは避けられない。そしてこの現象が放射性物質による環境汚染および人体への被曝線量の増加であることは言うまでもない。このマイナス効果を最少限に規制、管理して前述したような化学物質による生命を脅かすような自然への働きかけを改め、調和を保つエコロジ-経済¹⁾の立場から環境汚染を防止することが必要である。

放射性物質による環境汚染は、本質的には非放射性の化学物質によるものと変わらない。それは、環境中における放射性物質の挙動が、当然のことではあるが、微量な化学物質の挙動と同じ現象であり、特異な挙動を示す一部の放射性物質についても、たとえば反跳などの現象を除けばそれは放射性であることよりも微量であることによるからである。そして、量的には微量である放射性物質による環境汚染が重大な社会問題になる原因は、原子力施設の事故時における人体への直接的な被曝だけでなく、定常的に環境中へ放出される放射性物質を摂取することによる被曝から人体の受ける影響がまだ十分に解明されていないことにある。従って、放射性廃棄物はできるかぎり回収し、環境中への放出を低減すること、回収した放射性廃棄物が環境中へ漏出しないように放射性物質濃

度に応じた工学的保管方式をさらに検討することおよび放射性廃棄物を処分した場合、環境へのインパクトの評価と処分法の検討が、より慎重に進められなければならない。このような目的のためにも、放出された放射性物質の環境中における動態を明らかにすることは、人体への放射性物質の摂取とそれに起因する放射線被曝の低減化に対して不可欠の課題であり、その成否は原子力平和利用の今後の運命を担っていると言っても過言ではない。

このような観点から、本論文では放射性物質の環境水圏における動態に関するいくつかの基礎的現象を取り上げ、エコロジーに関連する問題の一端を解明しようとするものである。その結果を述べるに先立ち、本章では環境汚染物質としての放射性物質の由来、環境中での分布、モニタリングおよび被曝評価に関連する位置付けや問題点などを概説し、本研究の目的と意義とを明確にする。

1. 2 環境中における放射性物質

自然環境中には、その生成過程から大別して2系統の放射性核種が存在する。1つは、有史以前の地球起源時代から主として地殻中に存在しているものおよび宇宙線による核反応により生成されるもので天然に存在し、他の1つは今世紀中期ごろからなされた核爆発実験によるものおよび原子力施設から放出されて環境中に存在する放射性核種である。一般的に前者は自然放射性核種、後者は人工放射性核種と呼ばれている。環境汚染と称される対象が人工放射性核種であることは明らかであるが、それに言及するまえに自然放射性核種についても比較のために概説する。

Table 1-1 The natural radionuclides generated by the cosmic ray.

Radio-nuclides	Decay type	Half life	Generating ratio in the atmosphere(N/cm ² ・sec)	concentration in air(μCi/cm ³)
³ H	β ⁻	12.26 y	0.20	1×10 ⁻¹⁵
¹⁰ Be	β ⁻	2.5×10 ⁶ y	4.5×10 ⁻²	※
¹⁴ C	β ⁻	5730 y	2.5	1×10 ⁻¹²
²² Na	β ⁺ EC	2.58 y	8.6×10 ⁻⁵	1×10 ⁻¹⁷
²⁸ Mg	β ⁻	21.2 hr	1.7×10 ⁻⁴	※
²⁶ Al	β ⁺ EC	7.4×10 ⁵ y	1.4×10 ⁻⁴	※
³² Si	β ⁻	700 y	1.6×10 ⁻⁴	※
³² P	β ⁻	14.28 d	8.1×10 ⁻⁴	※
³⁵ S	β ⁻	87.9 d	1.4×10 ⁻³	※
³⁶ Cl	β ⁻ EC	3.1×10 ⁵ y	1.1×10 ⁻⁵	※
³⁹ Ar	β ⁻	269 y	5.6×10 ⁻³	※
⁸¹ Kr	EC	2.1×10 ⁵ y	1.5×10 ⁻⁷	※

[Quoted partially from ref.(6) and (10)]

※ : Not determined

1. 2. 1 自然放射性核種とその分布

自然放射性核種には、ある崩壊系列に従って鉛元素で安定になるものと、崩壊系列に入らないで単独に存在するものとがある。その崩壊系列とは質量数が $4n$ 、 $4n+2$ および $4n+3$ で表されるものであり、それぞれ、トリウム系列、ウラン系列およびアクチニウム系列と呼ばれている。これらの系列の親核種は ^{232}Th (半減期 1.41×10^{10} 年)、 ^{238}U (半減期 4.51×10^9 年) および ^{235}U (半減期 7.1×10^8 年) であり、半減期の長いことが特徴である。また、崩壊系列に属さない放射性核種のうち代表的なものは ^{40}K (半減期 1.26×10^9 年) であり、大気中に存在する元素が宇宙線との核反応で生じる放射性核種のうち代表的なものは ^3H や ^{14}C などである。崩壊系列に従う放射性核種やその半減期および崩壊形式などは多くの文献に記載されている²⁾ のでここでは省略するが、単独で存在する核種および宇宙線により生成される核種を Table 1-1 および Table 1-2 に掲げる。

上述した自然放射性核種は、それぞれの元素の物理、化学的特性に応じて大気、地中および環境水中に分布する。とくにウラン系列およびトリウム系列中の ^{222}Rn (ラドン) および ^{220}Rn (トロン) は地中から大気中へ気体状として放出され、また地下水中にも土壌中から拡散により溶出され溶存している。

大気中の放射性物質は気温、湿度、風速および降雨などの影響によりその濃度は変動するが、一般的には Fig. 1-1³⁾ に示すように夜間に高く、日中には低くなる。そして、これらの大気中濃度としては Table 1-3⁴⁾ に掲げた程度の平均的な値が報告されている。

地中に存在する自然放射性核種ではウラン系列およびトリウム系列のほかに ^{40}K が大部分を占め、一般的には火成岩や花崗岩中での存在量が多い。これらの核種のうち、代表的な岩石中の濃度を

Table 1-2 The natural radionuclides existing in isolation.

Radio nuclides	Decay type	Half life	Existing ratio(%)
^{40}K	β^- -EC	1.26×10^9 y	0.0118
^{50}V	EC	6×10^{15} y	0.25
^{87}Rb	β^-	4.8×10^{10} y	27.85
^{115}In	β^-	6×10^{14} y	95.77
^{138}La	β^- -EC	1.12×10^{11} y	0.089
^{147}Sm	α	1.05×10^{11} y	15.07
^{190}Pt	α	6.9×10^{11} y	0.0127
^{209}Bi	α	2×10^{18} y	100

[Quoted partially from ref.(6)]

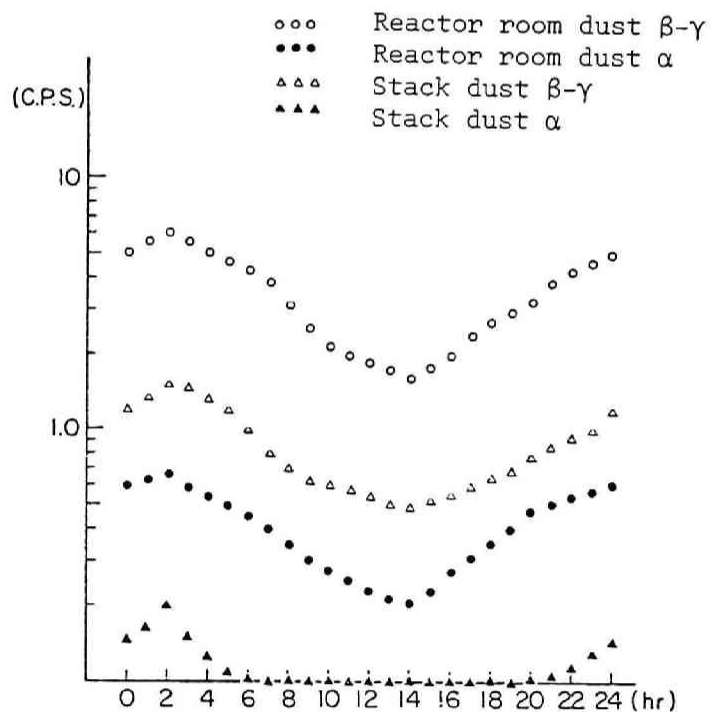


Fig. 1-1 The daily change of radioactivity in the air-born dust.

^{238}U 、 ^{232}Th 、 ^{226}Ra および ^{40}K につき Table 1-4 ^{5) 6)} に示す。

人体がこのような自然放射性核種によって放射線から受ける被曝線量は、地中からの γ 線 (Terrestrial γ -ray) によるものが大部分で宇宙線および体内摂取核種によるものは比較的少ない。

国連科学委員会報告によれば、地中の ^{232}Th 、 ^{238}U および ^{40}K による、地上 1 m における線量率は、これらの核種が地中に均一に半無限平面内に分布しているとき、次式に従って求められる⁵⁾。

$$D_{th} = 25.5 \times S_{th}$$

$$D_u = 17.8 \times S_u$$

$$D_k = 1.56 \times S_k$$

ここで、 S_{th} 、 S_u および S_k は ^{232}Th 、 ^{238}U および ^{40}K の地中濃度 (pCi/g) であり、娘核種とは平衡状態にあると仮定している。また、 D_{th} 、 D_u および D_k は、それぞれの核種からの地上 1 m における線量率 (mrad/y) である。

Table 1-3 The average concentration of natural radionuclides in the atmosphere.

Unit (pCi/cm ³)	
The natural radionuclides	The average concentration
^{222}Rn	1.1×10^{-10}
^{220}Rn	3.5×10^{-10}
^{218}Po	1.1×10^{-10}
^{210}Po	1.7×10^{-14}
^{212}Bi	1.8×10^{-12}
^{214}Bi	8×10^{-11}
^{210}Pb	8×10^{-16}
^{212}Pb	3×10^{-12}
^{214}Pb	8×10^{-11}

(Quoted partially from the report of the UNSC, 1966)

Table 1-4 The average concentration of natural radionuclides in some rocks and a loam.

Rocks	(pCi/g)			
	^{238}U	^{232}Th	^{226}Ra	^{40}K
Igneous	0.5, 1.4	1.3, 3.5	1.3, 3.7	22, 25
Granite	1.4, 3	2.3, 13	2.6, 3.1	29, 30
Besalt	—	1.0	0.5, 1.1	8, 11
Basic salt	0.9	~ 3	—	—
Acidic salt	5	~ 15	—	—
Sandy stone	0.4	0.7	0.7	9
Lime stone	0.5	0.15	0.4	2.3
Loam	0.18	0.54	—	4.4

[Quoted from ref.(5) and (6)]

環境水圏中における自然放射性核種の存在量も、その地質や陸水および海水の流動特性により大きな地域変動がある。一般的に日本の河川水中のウラン、トリウムおよびラジウム量は $0.3 \sim 1.0 \mu\text{g/l}$ ($0.1 \sim 0.36 \text{ pCi/l}$)、 $(0.8 \sim 5) \times 10^{-2} \mu\text{g/l}$ ($0.001 \sim 0.005 \text{ pCi/l}$) および $(3 \sim 14) \times 10^{-8} \mu\text{g/l}$ ($0.03 \sim 0.14 \text{ pCi/l}$) であるが、ウラン系列およびトリウム系列の放射性核種が高濃度で含まれている地層の地下水や温泉水中の濃度は上記の値よりも $1 \sim 3$ 桁ほど高い。さらに揮散性の ^{222}Rn では $3 \sim 5$ 桁も場所による変動がある。

海水中の自然放射性核種においても、その存在量の多いものは ^{238}U 、 ^{232}Th 、 ^{226}Ra 、 ^{40}K であり、それらの濃度はそれぞれ $0.2 \sim 9 \text{ pCi/l}$ ($0.6 \sim 27 \mu\text{g/l}$)、 $0.1 \sim 10 \text{ pCi/l}$ ($1 \sim 100 \mu\text{g/l}$)、 $0.02 \sim 0.3 \text{ pCi/l}$ (pg/l) および約 300 pCi/l ($43 \mu\text{g/l}$) である。 ^{40}K の海水中における濃度は最も高く、しかもほぼ一定であるのにならしてトリウムやアクチニウム系列に属する放射性核種は、海水中で沈降性浮遊物によりスカベンジャー効果を受ける場合、放射化学的非平衡状態にあり濃度変動が大きい。

1. 2. 2 自然放射性核種による人体の被曝線量

前述したような自然放射性核種から放出される放射線により人体が受ける被曝には直接的な体外被曝と飲食物摂取により体内へ取り込んだ放射性核種による体内被曝とがある。体外被曝の放射線源としては宇宙線と地中のウラン、トリウム系列および ^{40}K によるものが大部分である。宇宙線による空気吸収線量率は緯度⁷⁾ および高度⁸⁾ により異なるが、それによる人体の被曝線量率は生体の遮蔽効果を考慮して 28 mrad/y 程度とされている。地中からの放射線による照射線量率は地質に

Table 1-5 Exposure level to man caused by the natural radiation.

Radiation source	mrad/y		
	Gonads	Bone-lining cells	Bone marrow
External exposure			
Cosmic Ionizing rad.	28	28	28
ray Neutron	0.35	0.35	0.35
Airborne and terrestrial ray	32	32	32
Internal exposure			
^3H	0.001	0.001	0.001
^{14}C	0.5	2.0	2.2
^{40}K	15	15	27
^{87}Rb	0.8	0.9	0.4
^{210}Po	0.6	3.4	0.9
^{220}Rn	0.008	0.1	0.1
^{222}Rn	0.2	0.3	0.3
^{226}Ra	0.03	0.7	0.1
^{228}Ra	0.06	1.1	0.2
^{238}U	0.04	0.3	0.07
Total	78	84	92

[Quoted from ref.(10)]

より大きく変動するが、わが国では 10~110 mR/y であり平均的な値としては 57 mR/y とされている。従って空気による吸収および生体による遮蔽を考慮すると被曝線量は 36 mrad/y になる。米国では地中からの寄与は 30~95 mrad/y で平均値として 55 mrad/y とされている。この内訳は ^{40}K が 17 mrad/y、ウラン系列が 13 mrad/y およびトリウム系列が 25 mrad/y と報告されている⁹⁾。

屋内での吸収線量率は木材、レンガなどの建材の種類により異なるが、 $2\sim 9\ \mu\text{rad/hr}$ (18~79 mrad/y) に分布しており¹⁰⁾、これは屋外での線量率とほぼ同程度である。

呼吸および飲食物摂取により人体に蓄積される放射性核種は ^3H 、 ^{14}C 、 ^{40}K 、 ^{238}U 、 ^{226}Ra 、 ^{222}Rn 、 ^{87}Rb および ^{210}Po などである。 ^{222}Rn および ^{210}Pb は呼吸もしくは飲料水の摂取によるが、体内被曝に大きな寄与を及ぼすのは食物摂取によるものであり、とくに ^{40}K の影響が大きい。 ^{40}K は通常、0.0118 % の割合で安定な K 中に存在する⁶⁾ ため、体内の K 量からそれによる被曝線量を算出することが可能である。年齢や性別により異なるが、標準的な日本人の体内 K 量は 120~130 g である。Table 1-5¹⁰⁾ には以上に述べた自然放射線により、人体が受ける平均的な被曝線量率を掲げる。

1. 2. 3 フォールアウトによる人体の被曝線量

人工放射性核種のうち、環境中に広く分布しているものは原子力平和利用によるものではなく、1945年から開始された一連の原子爆実験によるフォールアウトに起因する放射性核種であり、その放出総量は ^{137}Cs が 8 MCi、 ^{90}Sr が 6 MCi、 ^{89}Sr が 1000 MCi および ^{131}I が 4400 MCi と推定されている⁶⁾。わが国では 1958 年から ^{90}Sr と ^{137}Cs の塵埃、雨水などにつき放射能測定が開始され、1958 年からは ^{238}Pu および ^{239}Pu についても行われている。これらの環境中における挙動は気象学や海洋学などの分野に多くの知見を与えた。たとえば、対流圏内で爆発した核分裂生成物は成層圏に移行し、再び対流圏に移って地上もしくは海上へ降下するが、対流圏内の放射性塵埃の平均対流時間は約 40 日であり、成層圏内では 1~2 年とされている。また、わが国では放射性降下物の 90 % は雨水により落下し、その降雨量 (P) と降下量 (R) との関係は次式で与えられている¹¹⁾。

$$R = C_f \{1 - \exp(-\beta P) + kP\}$$

ここで P : 降雨量 (mm)

C_f : 空気柱内の放射性物質の総量 (mCi/km²)

R : 降下量 (mCi/km²)

β 、k : 定数でそれぞれ 2.0 および 0.06

対流圏内に放出された核分裂生成物は、地球の北緯 30~50° にあるジェット気流により移送され、このベルト内に集まりやすいことが知られており、中華人民共和国からのその移動速度は平均 16 m/sec であることが観測されている。そして気流の方向から、わが国では日本海側に降下物量が多い。このようなフォールアウトによる人体への被曝は、地上に落下したものによる寄与が大きい。海洋に落下した放射性核種による汚染の研究も進められ、海流の循環などに関する知見が得られている。たとえば、北赤道海流は黒潮と連続した海流であること、北太平洋の表面水は約 10 年ほどで水平方向には均一に混合されること、温度躍層の下部の水域における鉛直拡散係数は、約 200 cm²/sec などが明らかにされている¹¹⁾。

フォールアウトによる土壌汚染については主として ^{137}Cs と ^{90}Sr について研究されたが、それらの水平方向の流亡率は ^{90}Sr では年間約 1.5%、 ^{137}Cs は ^{90}Sr に比べれば無視少とされているが、非晶質系のアロフェンを多く含有する火山灰では鉛直方向に 30~50 cm ほどの深さまで ^{137}Cs の

移動が観測されている。

フォールアウトによる体外被曝としては、1962～1963年ごろに地上1 mでの空間線量率として 40 mR/y ほどの高レベルが観測されているが、これらは核分裂生成物のうち中半減期までの寿命の短い核種による寄与が大きいためである。そして、その多くは地表に沈着した¹³⁷Csの寄与によるものであり、現在、被曝線量は年間数mrad程度とされている⁶⁾。

フォールアウトによる体内被曝に寄与する放射性核種としては³H、¹⁴C、⁹⁰Srおよび¹³⁷Csなどが主なものである。天然に存在する³Hは約28 MCiであるが、核爆発実験により大気中に放出された総量は約1900 MCi¹²⁾と非常に多い。³Hは低エネルギーのβ線放出核種であり、他のものより危険度は低いが環境水中の濃度は核実験以前に比べて約1桁高くなり、現在10⁻¹pCi/cm³程度である。このことから、人体組織への被曝線量は約10⁻²mrad/yである。¹⁴Cは天然に280 MCi存在し核実験により放出された総量は6.2 MCiであり、これによる被曝線量の増加は0.4 mrad/yと推定されている¹³⁾。⁹⁰Srは人骨に沈着されやすく、フォールアウトの多い時期(1964～1965年)には1人1日10～20 pCiが体内に摂取されていたが、現在では約数pCiであり、これによる被曝線量は1～2 mradである⁶⁾。¹³⁷Csは前述したような土壌からの体外被曝源となるだけでなく、体内被曝源としても人体中の筋肉組織に分布する。標準的な日本人では現在10 pCi/gKが体内に摂取されており、これによる被曝線量は約0.2 mrad/yである⁶⁾。

1976年以前に行われた核実験によるフォールアウトから人体組織が受ける線量預託(Dose commitment)をTable 1-6¹⁰⁾に掲げる。これによれば北半球中緯度地帯では南半球中緯度地帯におけるよりも被曝線量が約3倍ほど多い。

Table 1-6 Dose commitment due to the fission products by nuclear tests in the atmosphere before 1976.

Fission products	Middle latitude zone in the northern hemisphere			Middle latitude zone in the southern hemisphere		
	Gonads	Bone marrow	Bone-lining cells	Gonads	Bone marrow	Bone-lining cells
External exposure						
Short life nuclides	48	48	48	11	11	11
¹³⁷ Cs	62	62	62	18	18	18
Internal exposure						
³ H	2	2	2	0.2	0.2	0.2
¹⁴ C	7	32	29	7	32	29
⁵⁵ Fe	1	0.6	1	0.3	0.2	0.3
⁹⁰ Sr		84	120		24	33
¹³⁷ Cs	27	27	27	8	8	8
²³⁹ Pu		0.2	1			0.3
Total	1.5×10 ²	2.6×10 ²	2.9×10 ²	4.5×10	9.3×10	1.0×10 ²

(mrad)

[Quoted from ref.(10)]

1. 3 環境中への放出放射能の制御

1. 2では地球起源時代から生成、内蔵されていた天然の放射性核種および今世紀中期ごろから一連の核実験により放出された放射性核種の環境中における分布およびそれによる被曝線量レベルについて従来の研究をもとにして概説した。これらの環境汚染は非常に広範囲なものでありそれを制御することは不可能であるか、もしくは国際世論や国際政治にゆだねられなければならない問題である。他方、次期世代以後における中心的なエネルギー供給源とみなされている原子力産業によりかもしだされる可能性のある環境の放射能汚染は、それを制御する必要がある、1. 1に述べたようなマイナス効果を最少限に抑止しなければならない。本節ではこのような環境汚染を制御する方策としての放射性廃棄物の処理、処分について概観する。

1. 3. 1 環境汚染源としての放出放射能

1. 3. 1. 1 放射性物質取扱施設における人工放射性核種

環境中へ放出される放射能の発生源は大別してつぎの3箇所である。

- 1) 放射性物質を取扱う病院、研究所および工場など
- 2) 原子力発電所およびウラン採鉱所
- 3) 核燃料再処理工場

1) の施設で取扱われる放射性物質は2)、3) に比べて少ない。しかしながら、これらの施設の立地場所が一般公衆の居住環境に近接していることから、汚染もしくは被曝の危険性が必ずしも低いとは断言できない。また、放射性核種が法的に基準濃度以下で放出されても、たとえば下水処理場から ^{131}I や $^{99\text{m}}\text{Tc}$ などが検出される状況¹⁴⁾を考えると、環境汚染源としては比較的盲点とも考えられる。これらの施設で取扱われる放射性物質は、その利用目的が多用であることから多種類に及ぶが、つぎにその一例を掲げる。

理学的利用(生物、化学など) : ^3H 、 ^{14}C 、 ^{35}S 、 ^{64}Cu 、 ^{137}Cs 、 ^{90}Sr 、 ^{226}Ra など

医学的利用 : ^{24}Na 、 ^{51}Cr 、 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 、 ^{131}I 、 ^{198}Au 、 ^{57}Co 、 ^{60}Co など

農学的利用 : ^{36}Cl 、 ^{32}P 、 $^{115\text{m}}\text{Cd}$ 、 ^{65}Zn 、 ^{45}Ca など

工学的利用 : ^{35}S 、 ^{24}Na 、 ^{241}Am 、 ^{137}Cs 、 ^{60}Co 、 ^{235}U 、 ^{249}Cf など

1. 3. 1. 2 原子力発電所から発生する放射性廃棄物

原子力発電所から発生する人工放射性核種には、通常 ^{235}U の核分裂により生成する核分裂生成物と、原子炉構成材料の元素が中性子により放射化されて生成する誘導放射性核種とがある。前者のうち、その大部分はつぎの1.3.1.3に述べる核燃料再処理工程までは燃料被覆管内に封入された状態にあるため原子力施設内に放出される比率は少ないが、その一部が定期的もしくは不定期に漏洩する場合がある。Table 1-7(1)および1-7(2)には原子炉内で生成される放射性核種のうち、BWRから発生するガス状のものおよび液体状(腐食生成物、誘導放射性物質および核分裂生成物)の主な核種を掲げる¹⁵⁾。また3400-MW(t)を基準にした場合の炉単位での年間発生量(Ci/y)もこれらの表に掲げた。これらの放射性核種のうち、気体状として漏洩するものはクリプトン、キセノンなどの希ガスおよびヨウ素などのハロゲン族の一部であり、他は主として液体状で原子炉水中に溶存している。このような放射性核種が原子炉から放射性廃棄物として発生する過程には主として3系統が考えられる。それらは熱交換のための循環系統、原子炉運転により生じる浄化系統および

Table 1-7(1) BWR gaseous source terms prior to treatment(Ci/y per reactor)

Radio-nuclides	Containment	Building Ventilation		Radwaste	Gland Seal	Mechanical Vacuum Pump
		Turbine	Auxiliary			
Kr-83m	a	a	a	a	52	a
Kr-85m	3	68	3	a	91	a
Kr-85	a	a	a	a	a	a
Kr-87	3	190	3	a	310	a
Kr-88	3	230	3	a	310	a
Kr-89	a	a	a	a	2000	a
Xe-131m	a	a	a	a	a	a
Xe-133m	a	a	a	a	4	a
Xe-133	66	280	66	10	120	2300
Xe-135m	46	650	46	a	40	a
Xe-135	34	630	34	45	340	350
Xe-137	a	a	a	a	2200	a
Xe-138	7	1400	7	a	1300	a
I-131	0.17	0.19	0.17	0.05	0.049	0.03
I-133	0.68	0.76	0.68	0.18	0.21	a
Co-60	0.01	0.002	0.01	0.09	—	—
Co-58	0.0006	0.0006	0.0006	0.0045	—	—
Cr-51	0.0003	0.013	0.0003	0.009	—	—
Mn-54	0.003	0.0006	0.003	0.045	—	—
Fe-59	0.0004	0.0005	0.0004	0.015	—	—
Zn-65	0.002	0.0002	0.002	0.0015	—	—
Zr-95	0.0004	0.0001	0.0004	0.00005	—	—
Sr-89	0.00009	0.006	0.00009	0.00045	—	—
Sr-90	0.000005	0.00002	0.000005	0.0003	—	—
Sb-124	0.0002	0.0003	0.0002	0.00005	—	—
Cs-134	0.004	0.0003	0.004	0.0045	—	0.000003
Cs-136	0.0003	0.00005	0.0003	0.00045	—	0.000002
Cs-137	0.0055	0.0006	0.0055	0.009	—	0.00001
Ba-140	0.0004	0.011	0.0004	0.00001	—	0.00001
Ce-141	0.0001	0.0006	0.0001	0.006	—	—

a = less than 1 Ci/yr for noble gases, less than 10^{-4} Ci/yr for radioiodine.

Based on a 3400-MW(t) reactor. Source term for main condenser air ejector given in Table 5.
Tritium source term not given as it is dependent upon liquid releases. See section on "Releases of Tritium in Liquid Effluents."

Table 1-7(2) Calculated releases of radioactive materials in liquid effluents from sample BWRcase

Radionuclide	Ci/yr per Reactor	Radionuclide	Ci/yr per Reactor
Corrosion & Activation Products		Fission Product	
Na-24	3.1 (-3)	Ru-103	1.7 (-4)
P-32	2.4 (-4)	Rh-103m	3 (-5)
Cr-51	6.8 (-3)	Tc-104	1 (-5)
Mn-54	1.1 (-3)	Ru-105m	1.8 (-4)
Mn-56	2.1 (-3)	Rh-105	1.5 (-4)
Fe-55	1.7 (-3)	Ru-106	2.4 (-3)
Fe-59	4 (-5)	Ag-110m	4.4 (-4)
Co-58	4.3 (-3)	Te-129m	6 (-5)
Co-60	9.4 (-3)	Te-129	4 (-5)
Cu-64	9 (-3)	Te-131m	6 (-5)
Ni-65	1 (-5)	I-131	8.1 (-2)
Zn-65	3.3 (-4)	I-132	1.2 (-3)
Zn-69m	6.4 (-4)	I-133	4 (-2)
Zn-69	6.8 (-4)	Cs-134	1.3 (-2)
Zr-95	1.4 (-3)	I-134	4.2 (-4)
Nb-95	2 (-3)	I-135	7 (-3)
W-187	1.5 (-4)	Cs-136	1 (-4)
Np-239	5.4 (-3)	Cs-137	2.4 (-2)
Fission Products		Ba-137m	3.5 (-4)
Br-83	1.3 (-4)	Cs-138	1.6 (-4)
Sr-89	1.5 (-4)	Ba-139	1.5 (-4)
Sr-91	9.2 (-4)	Ba-140	4.7 (-4)
Y-91m	5.8 (-4)	La-140	2.3 (-4)
Y-91	9 (-5)	La-141	6 (-5)
Sr-92	4.6 (-4)	Ce-141	5 (-5)
Y-92	1.1 (-3)	La-142	1.1 (-4)
Y-93	9.7 (-4)	Ce-143	2 (-5)
Zr-95	1 (-5)	Pr-143	5 (-5)
Nb-95	1 (-5)	Ce-144	5.2 (-3)
Nb-98	2 (-5)	All others ¹⁾	7 (-5)
Mo-99	1.6 (-3)	Total (Except H-3)	2.4 (-1)
Tc-99m	4 (-3)	H-3	42

¹⁾ Nuclides whose release rates are less than 10 Ci/yr per reactor are not listed individually but are included in the category "All Others".

原子炉保守、修理などに伴う系統であり、これらにより発生する廃棄物の形状には気体、固体および液体のすべてが含まれる。Table 1-8 ¹⁶⁾には 100万KWクラスのBWRから発生する放射性廃棄物量を掲げる。

Table 1-8 Radioactive waste arising from operating for
1000 MWe BWR.

Waste from liquid treatment			Wet waste product		
System	Concentrating method	Product	Solids (%)	Quantity (m ³ /a)	Specific activity (Ci/m ³)
Primary coolant clean-up	Resin	Resin slurry	50	5~10	25
Condensate clean-up	Powder resin	Resin slurry	50	20~30	0.2
Fuel storage pond	Powder resin	Resin slurry	50	1~2	5
Decontamination, floor drains, laborator wasts, etc.	Filters	Concentrates, sludges	20	50	1

Solid wastes arising	BWR(m ³ /a)
Highly active irradiated components:	
Steel and/or Zircaloy	5
Magnox	—
Miscellaneous compressible wastes	100
Miscellaneous incompressible wastes	50
Combustible wastes	100

1.3.1.3 核燃料再処理施設から発生する放射性廃棄物

原子炉の使用済核燃料に内蔵される核分裂生成物量は莫大であり、プルトニウムとウランを回収するための再処理工程から発生する放射性廃棄物の放射能は、1.3.1.1 および1.3.1.2 に述べた過程からのものよりも非常に多い。従って、再処理工程からの放射性廃棄物による環境汚染対策がとくに重要である。

現在、動力炉として稼働している軽水炉で使用されている燃料はUO₂ であり、その被覆材にはジルカロイが多く用いられている。また、²³⁵U の濃縮度は2~3%であり、燃焼度は約 30000 MWd/tU である。このとき発生する使用済燃料は 30 t/1000MW 程度である。Table 1-9 ¹⁷⁾に使用済燃料 1 t中のプルトニウムおよび主な核分裂生成物の含有量例を掲げる。使用済燃料は溶媒抽出法によりウランおよびプルトニウムとこれらの未回収分を含む核分裂生成物とに分離される。

Table 1-9 The activity and weight of radionuclides
originating from a spent fuel uranium.

Radionuclide	Ci/t	g/t	Radionuclide	Ci/t	g/t
^3H	6.4×10^2	6.57×10^{-2}	^{129}Te	3.93×10^3	2.00×10^{-4}
^{85}Kr	9.69×10^3	2.43×10^2	^{129}I	2.92×10^{-2}	1.68×10^2
^{90}Sr	8.21×10^4	2.85	^{131}I	2.31	1.86×10^{-3}
^{90}Sr	6.84×10^4	4.81×10^2	^{131m}Xe	3.71	1.63×10^{-2}
^{90}Y	6.84×10^4	1.26×10^{-1}	^{134}Cs	2.79×10^4	2.28×10
^{91}Y	1.49×10^3	6.02	^{137}Cs	9.85×10^4	1.13×10^3
^{95}Zr	3.05×10^3	1.44×10	^{137m}Ba	9.06×10^4	1.68×10^{-4}
^{94m}Nb	6.48×10^3	2.16×10^{-5}	^{140}Ba	4.22×10^2	5.79×10^{-3}
^{95}Nb	5.72×10^3	1.46×10	^{140}La	4.86×10^2	8.73×10^{-4}
^{103}Ru	9.35×10^4	2.95	^{141}Ce	5.99×10^4	2.10
^{106}Ru	4.49×10^3	1.33×10^{-2}	^{144}Ce	7.57×10^3	2.38×10^2
^{104m}Rh	9.32×10^4	2.27×10^{-4}	^{143}Pr	7.86×10^2	1.19×10^{-2}
^{106}Rh	4.49×10^3	1.27×10^{-4}	^{144}Pr	7.57×10^3	1.01×10^{-2}
^{110m}Ag	3.59×10^2	7.11×10^{-2}	^{147}Pm	2.30×10^3	2.45×10^2
^{119m}Sn	9.85×10	1.57×10^{-2}	^{148}Pm	1.35×10^3	6.35×10^{-2}
^{121}Sn	4.82×10	5.21×10^{-3}	^{151}Sm	1.78×10^2	2.40×10^{-4}
^{125}Sb	5.49×10^3	3.81	^{154}Eu	1.41×10^3	6.96
^{125m}Te	1.47×10^3	8.16×10^{-2}	^{155}Eu	2.54×10^3	1.87
^{127m}Te	6.90×10^3	7.05×10^{-1}	^{162}Cd	1.66×10^2	1.49×10^{-6}
^{127}Te	6.82×10^3	2.66×10^{-3}	^{162}Tb	1.67×10^2	1.93×10^{-5}
^{129m}Te	3.92×10^3	1.59×10^{-2}	Pu		8.8×10^3
			Np		3.96×10^2
			Am		1.38×10^2

Enriched ratio 3.0 % Generating power 30MW/t
Burning up 30000MWd/t Cooling period 150d

[Quoted from ref.(17)]

Table 1-10 Fuel element dissolution.

Materials	Chemicals	Products	
		Solution obtained	Gases produced
Al	NaOH	$\text{NaAlO}_2 + \text{NaOH}$	H_2
Mg	H_2SO_4	$\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	H_2
Zr	$\text{NH}_4\text{F} + \text{NH}_4\text{NO}_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$	NH_3
Cr-Ni steel	H_2SO_4	$\text{Fe}(\text{CrNi})\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	H_2
U	HNO_3	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3$	N_2 oxides
U/Mo	HNO_3	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3$	N_2 oxides
		$\text{H}_2\text{MoO}_4, \text{H}_2\text{O prec.}$	
U/Al	$\text{HNO}_3 + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$	N_2 oxides
UO_2	HNO_3	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	N_2 oxides

[Quoted from ref.(18)]

前者は再利用可能な資源として回収されるが、後者のうちその大部分は高レベル廃棄物として保管・貯蔵される。Fig.1-2 および Table 1-10¹⁸⁾ には一例として Purex 処理工程のフローチャートおよび生成される廃液およびガスの成分を掲げる。

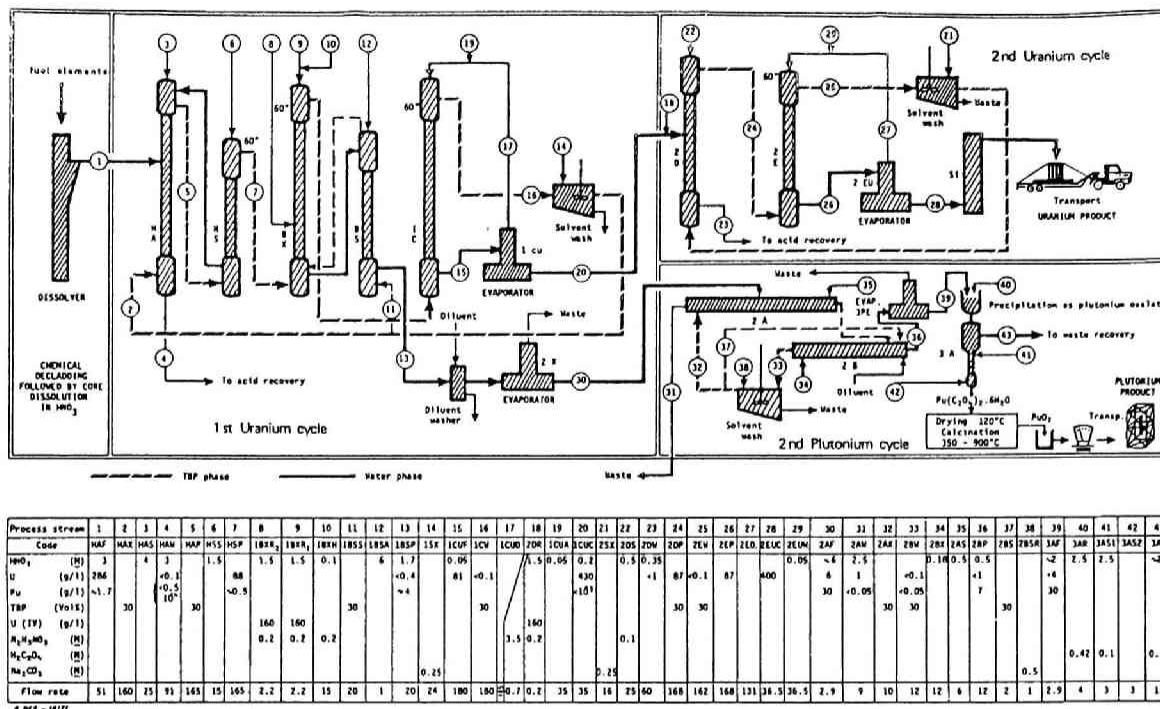


Fig. 1-2 Chemical flow-sheet for treatment of low enriched uranium fuel.

また、900～1000t/年 規模の再処理工場から発生する年間の放射性廃棄物量はおおむね次のとおりであり^{6) 19)}、これらのうち特に気体および液体状の廃棄物のごく一部が原子炉定常運転時に環境中へ放出されている。

気体廃棄物：約 1×10^7 Ci、液体廃棄物：約 4×10^9 Ci、固体廃棄物：約 1.4×10^4 Ci

1. 3. 2 放射性廃棄物の処理

放射性廃棄物を発生した状態のまま環境中へ廃棄することは、わが国の法令に定められた排出基準からほとんどの場合不可能であり、何らかの処理が必要となる。その処理方法は、一部の高レベル廃液や希ガスなどの、現在開発研究が進められているものを除いてはほぼ確立されており、以下にはその概要を述べる。

1. 3. 2. 1 気体廃棄物の処理

気体廃棄物の性状はエアロゾル（ミストおよびヒュームなど）、塵埃およびガス状が主なものと考えられる。これらを処理する方法は、放射性ではない廃ガスに対して従来開発されてきた遠心力（サイクロン）、洗浄（充填塔やベンチュリースクラバー）、静電気（電気集塵器）およびろ過（各種フィルタ）などの機構を利用したものが考えられるが、通常、放射性気体廃棄物に対してはエアロゾル、ダストの粒径が小さいことから、最終の処理工程には高性能フィルタが用いられる。この材料にはアスベスト、セルロースもしくはガラス繊維が用いられており、この場合 $0.3 \mu\text{m}$ の粒径のダストについて DOP（デオキチルフタレート）試験により 99.97 % 以上の除去率が得られてい

る。高性能フィルターの価格は高いので、その上流側には中性能フィルターを設置して目詰りによる過抵抗の増加率を緩和している。Fig.1-3 には京都大学原子炉実験所における高性能フィルターの抵抗変化を掲げる。この変化率は施設における吸気側の浄化設備の有無や建家の気密状態により異なる。

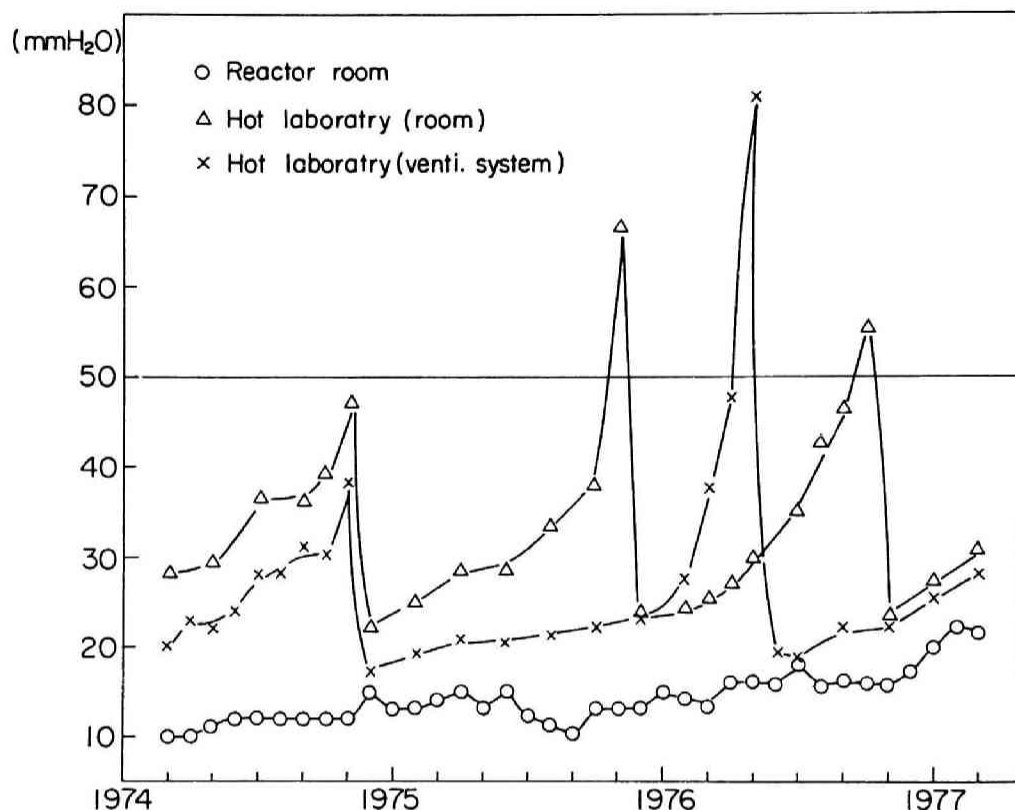


Fig. 1-3 The pressure change of high efficiency filters in KUR ventilation chamber.

放射性核種が、¹³¹Iのように気化しやすい場合にはアルカリ洗浄液をシャワー状に噴霧して除去する処理法もあるが、主にガス状であるかもしくは有機態の場合、その効果は小さい。

比較的半減期の短いガス状の放射性廃棄物に対しては、それを物理的に貯留して崩壊による放出量の低減を促進する減衰管やその貯留容積を増すための圧縮タンクおよび活性炭を用いた希ガスホールドアップ装置などが用いられている。減衰管ではせいぜい数分間の貯留を行うだけであるが、圧縮法では処理量とともに、気象条件が一般公衆の被曝を低くする有利な時期に放出できる利点がある。活性炭ホールドアップ装置では、次式により滞留による保持時間が算出されている²⁰⁾。

$$T = m \cdot K_g / (1 + S_d) F$$

ここで T : 希ガスの平均保持時間(hr)

m : 所要活性炭量(t)

K_g : 活性炭の吸着平衡定数(m³/t)

F : 通気ガス流量(m³/hr)

S_d : 設計余裕値

この装置は通常、減衰タンクの後に設置され、また吸着効率を低下させないために排ガスを冷却除湿する。敦賀発電所では 23 t の活性炭に 20 m³/hr の排ガスを流入させた場合の設計上の保持時間として Xe で 20 日、Kr で 28 時間を見込んだが、実際の処理では気体の流入量を減少させたために Xe では 290 日、Kr では 350 時間を得ており、排気塔からの放射能放出量をこの装置により 2～3 桁減少させたことを報告している²⁰⁾。従って、この装置は半減期 10.7 年の⁸⁵Kr を除く希ガスに対して有効と考えられる。

1. 3. 2. 2 液体廃棄物の処理

液体廃棄物の処理には凝集沈殿²¹⁾、ろ過、イオン交換、蒸発、貯留および希釈などの方法がある。このうち前 4 者は濃縮操作であり、とくに前 2 者は古くから上下水道の浄化工程として研究されてきたものである。一般的に廃水の処理は、水質(電気伝導度、pH、浮遊物質など)によりその方法を選択する必要がある、放射性廃液についてはさらにその処理量や放射能濃度なども考慮する必要がある。放射性廃液は一般的に高レベル、中レベルおよび低レベルに分類されるが、その濃度基準は各国もしくは各施設によって必ずしも同じではない。外国の施設における基準レベルは、わが国のそれより高く、一例を Table 1-11 に掲げる。

Table 1-11 The level classification of the liquid radioactive waste in some institutes and the proposal for the categories by IAEA.

Category	Activity level, A(μCi/cm ³)		
	NFS(USA)	NIRS(Japan)	KUR(Japan)
Low	$10^{-3} < A \leq 1$	$10^{-8} < A \leq 10^{-5}$	$10^{-8} < A \leq 10^{-5}$
Medium	$1 < A \leq 10^3$	$10^{-5} < A \leq 10^{-3}$	$10^{-5} < A \leq 1$
High	$10^3 < A$	$10^{-3} < A$	$1 < A$
IAEA			
1	$A \leq 10^{-6}$		
2	$10^{-6} < A \leq 10^{-3}$		
3	$10^{-3} < A \leq 10^{-1}$		
4	$10^{-1} < A \leq 10^4$		
5	$10^4 < A$		

1) 貯留法

この方法は主として、発生する容量の少ない高レベル廃液に対して用いられているが、これは将来、固化処理技術が確立されるまでの暫定的な方法と考えられている。この方法では処理費用は必要としないが、貯留タンク内での崩壊熱や発生ガスのために冷却装置および気体処理装置さらにはタンクの腐食による漏水のモニタリングシステムなども必要となる。

2) 蒸発濃縮法^{22 23)}

この方法の特徴は水分を蒸発させるため、他の方法に比べて高い除染係数 ($10^3 \sim 10^7$) が得られ

る。また、塩濃度が高い場合にも有効であるが、エネルギーコストが高いために比較的廃液量の少ない高・中レベル廃液の処理に用いられている。装置の建設費やランニングコストも高いが、最近では環境問題がクローズアップされるのに伴って、また放出に際して as low as practicable が要求されている事もある。信頼性の高い本方法が多用される傾向にある。減容比も 100 程度と優れており、濃縮廃液はタンクに貯蔵される。また、凝縮液は純水に近いので施設内での用水として再利用も可能であるが、たとえそれに放射性核種が混入していても溶解性塩や固形分が少ないため、以下に述べるようなイオン交換法との併用処理により高い除染係数が期待できる。

3) イオン交換法²⁴⁾

本方法は廃液中に溶存しているイオン状の放射性核種を、無機もしくは有機イオン交換樹脂により吸着・除去するものであるが、共存する非放射性のイオンが多量に存在する場合は再生頻度が高くなること、再生廃液をさらに蒸発濃縮する必要のあることおよび前処理として水質によっては、ろ過もしくは凝集沈澱処理を行う必要のあることなどから経済的に不利であり、西ドイツのカールスル-エ研究所のように蒸発法に切り換えた所もある。ソ連では共存塩濃度が 700ppm 以下では蒸発法よりも有利であるとして用いられている。

有機イオン交換樹脂の除染係数は単床式、2床式および混床式により異なるが、一般的には後に述べた方式ほど大きく、 $10^2 \sim 10^4$ 程度である。無機イオン交換体の除染係数は $10 \sim 10^2$ と小さいがとくに ^{137}Cs に対しては選択的な吸着・除去効果がある。無機交換体にはパーミキュライト、グリーンサンド、ベントナイトなどの粘土鉱物や合成交換体も用いられている。有機交換体にはスルホン系統のものが多く、一般的にイオン交換法は共存イオン濃度の低い中・低レベル廃液の処理に適している。

4) 凝集沈澱法²⁵⁾

この方法はバッチ内に添加する凝集剤により生成するフロックに、放射性核種を物理的もしくはイオン交換により吸着させたのち、沈澱・除去する方法である。この場合、核種の除去に支配的な要因は沈澱を形成させるための条件である。即ち、凝集剤の添加から最終 pH 調整までの短時間における反応が除去効率を決定する。この反応にはフロックの種類、凝集剤の添加量、pH、攪拌速度および温度などにより異なる。また、流入する水質によってもフロック形成の状況が変わるのであらかじめビーカスケールによるジャーテストを用いて処理条件を検討しておくことも必要である。このように、実際の運転において比較的高度の技術を必要とすること、除染効果が低いことなどの短所はあるが、多量の廃液を経済的に処理できること、スラッジの処理によって相とう、高い減容比 (V. R. 約 2000) が得られることさらに固形物質や塩濃度の高い廃液でも処理が可能であることなどの長所があり、イオン交換の前処理としても重要である。この方法では多種類の放射性核種を効果的に除去する目的で、2種類以上の凝集剤を組み合わせることもある。たとえば、無機イオン交換体の粉末を添加して Cs や Sr の除去効率を高める場合もある。

凝集剤の主なものは ^{90}Sr には炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸ストロンチウム、リン酸ストロンチウムなどがあり、 ^{137}Cs にはフェロシアン化ニッケル、フェロシアン化銅、硫酸ニッケルなどが用いられる。また、 ^{95}Zr - ^{95}Nb 、 ^{144}Ce などの希土類元素には水酸化鉄や水酸化アルミニウムなども用いられており、これらの凝集剤は通常、100 ppm 程度にして添加されている。このほかに硫酸鉄 (2 価)、硫化ナトリウム、硫酸銅、水酸化ナトリウムなども用いられる場合がある。凝集剤の過剰な添加はスラッジ量を増加させることになるので避けるべきである。このスラッジは凍結再融解法もしくは遠心分離法により含水率が 50~60 % および 80 % 程度になるまで低減される。

放射性廃液の主な処理法は上述した貯留法、蒸発法、イオン交換法および凝集沈澱法などであるが、これらのほかに有機物を多量に含む廃液に対しては活性汚泥法や、さらに多量の希釈水が用いられる場合もある。

1. 3. 2. 3 液体廃棄物の固化処理^{26), 27)}

液体廃棄物は廃液を濃縮もしくは希釈法により処理しているが、蒸発法や凝集沈澱法により発生する濃縮スラッジおよび高・中レベル廃液は、以下のような利点があることからその処分前に固化処理が行われる。

- 1) 空気や水中に放射性核種が飛散したり分散しにくくなること
- 2) 貯蔵容器が外圧や熱により破損もしくは腐食しにくくなること
- 3) 保守・点検・監視のための労力が少なくなること

$10^{-1} \sim 10^{-3} \mu \text{Ci/cm}^3$ 程度の放射能レベルの廃液についてはセメント固化処理が早くから研究されており現在も採用されているが、アスファルト固化法がより経済的であるともいわれている。

高レベル廃液の固化処理法の確立は、核燃料サイクル上において不可欠であり、現在各国で研究開発が進められている。フランスのマルクール(AVM)では世界で最初にガラス固化設備が実用化された。このような処理法の詳細について本論文では立入らないが、わが国でも再処理工場が試験運転されはじめたことから、永久貯蔵を目的とした固化処理法やそのコストにつき検討されはじめた。

1. 3. 2. 4 固体廃棄物の処理

固体廃棄物を発生した原形のままで処分することは、経済性や安全性の観点から適当ではなく、そのために固化・減容処理が必要となる。固化にはセメントおよびアスファルトがよく用いられている。セメント固化の利点は固化体の圧縮性、海洋投棄が可能な固化体の比重、原材料の入手と価格、取扱い易さおよび処理時間などに関するものであり、原子力発電所から発生する使用済イオン交換樹脂、フィルタースラッジ、樹脂の再生廃液などはこの方法により固化されている。

放射性廃棄物は、気体および液体でも最終的にはフィルターやセメント固化体のように固体状として排出され、容積的にその発生量は莫大なものになる。わが国では1970年に発生した放射性固体廃棄物量は $7 \times 10^3 \text{ m}^3$ であったが、1985年にはその約10倍と予想されており²⁸⁾、その体積の減容化が望まれている。セメント固化やアスファルト固化以外の放射性廃棄物固化体は焼却もしくは圧縮処理によりその体積を減容させている。可燃性の固体廃棄物は焼却処理により50~80%の減容比が得られ、残渣の灰も化学的に安定であるが、焼却に伴い排出される塩素やフッ素などの有毒で腐食性のガスへの対策も必要になることがある。不燃性固体廃棄物のうち、容積の大きいものは切断処理を行うが、一般的には圧縮処理に際して被処理物を選別する必要はない。この場合、被処理物質にもよるが減容比は2~7程度²⁹⁾である。

1. 3. 3 放射性廃棄物の処分

環境中への放出放射能の制御は1.3.2で述べた放射性廃棄物の処理をいかに効率的かつ経済的に実行するかと言うことと、環境中における放射性廃棄物の保管・管理、工学的貯蔵の実施方法ならびに生活環境外への隔離(最終処分)の成否に依存しているといえる。生活環境中への放出はZero releaseが目ざされているものの、人体に影響がないと考えられる程度の環境への放出は認められ

ている。したがって、最終的に人体へフィードバックされる放射線の影響を評価するためには、環境中におけるあらゆる経路について放射性核種の動態に関する研究が進められなければならない。そこで次に、このような研究と関連が深い放射性廃棄物処分の概要を述べる。

放射性廃棄物中には数多くの核種が混在しており、その処分には半減期を考慮した方法を探るのが処分コストから考えて合理的である。とくに、再処理施設からの高レベル廃液中にはアクチニド希土類元素が含まれるため、自然崩壊による減衰を期待するには数100 世紀を必要とする。従って、放射性核種をつぎの3群に分類する方法が提案されている³⁰⁾。

- 1) ^{241}Am 、 ^{129}I などのような半減期 100 年以上のもの
- 2) ^{90}Sr 、 ^{137}Cs などのような半減期が 10 年以上、100 年未満のもの
- 3) 1)、2) 以外の短寿命のもの

このような方式が実現された場合、回収による F、P の有効利用および処分コストの高い廃棄物量を少なくできることから処分費用を低減化することが可能になることは明らかである。現在、最終処分の方式としては以下のようなものが考えられている。

- (1) 地球内処分
 - a) 深海投棄処分
 - b) 海洋底下処分
 - c) 浅層および深層地中処分
 - d) 水中処分
- (2) 地球外処分 (ロケットによる宇宙への廃棄)
- (3) 消滅処分 (短寿命もしくは安定元素への変換)

上述したもののうち、地球外処分のコストは岩塩層内処分や廃液タンク貯蔵に比べて約 10 倍と試算されており³¹⁾ 信頼度から考えてもその実現性は少ない。消滅処分については、 ^{85}Kr 、 ^{90}Sr および ^{137}Cs などが核分裂収率と半減期の長さから処理の対象と考えられている。これら各々の核種について、熱中性子による (n , γ) 反応に必要な中性子密度は 10^{15} 、 10^{16} および $10^{17}\text{cm}^2/\text{sec}$ 程度であり、最新の原子炉もしくは高エネルギー陽子加速器により得られる最高限度の密度に近い。そしてこの方法の実用化までには 構造材の放射線損傷やターゲットの冷却方法などにつき技術開発が必要とされている。

現在、放射性廃棄物の最終処分として実際に行われているのは以下に述べるような地球内処分であり、とくに深海投棄と地層処分の実績が大きい。

1. 3. 3. 1 深海投棄処分

放射性廃棄物の海洋投棄処分はアメリカ、フランス、西ドイツなどによっても行われていたが、地層内処分に適当な場所があり、コスト的にも有利であることなどからこれらの諸国では最近この方法に切り換えている。たとえばアメリカでは 1946~1963 年の間に大西洋に 46000 Ci、太平洋に 15000 Ci の投棄を行ったが、1963~1970 年では大西洋に 39 Ci、太平洋に 186 Ci を投棄したにすぎない³²⁾。これにたいしてイギリスを中心とするベルギー、オランダ、スイスなどの地層内処分に十分なエリアのない諸国は、OECD/NEA の監視のもとに 1967 年から Table 1-12³³⁾ に示すような投棄処分を、北大西洋中心に行っている。この投棄に先立ち、欧州原子力機関は年間 10000 Ci を大西洋深海に投棄処分したばあい、その廃棄物中に ^{60}Co 、 ^{90}Sr および ^{137}Cs が 20 % ほど含まれていても、人体への摂取量は十分な安全側の仮定で ICRP が定める線量限度以下になることを試算している。Table 1-13 には毎年 1 Ci を深海に処分した場合の放射性核種の推定

Table 1-12 Waste dumped into the sea by OECD/NEA

Year	Gross weight (tonnes)	Approximate radioactivity in curies	
		Alpha	Beta-gamma※
1967	10900	250	7600
1969	9180	500	22000
1971	3970	630	11200
1972	4130	680	21600
1973	4350	740	12600
1974	2270	420	100000
1975	4460	780	60500
1976	6770	880	53500
1977	5600	950	68200
1978	8040	1100	79600
1979	5415	1415	83175
1980	8391	1855	181227
1981	9435	2117	153567
1982	11693	1364	126988

[Quoted from ref.(33)]

※ including tritium

Table 1-13 Assessed intake for critical group at steady state following disposal of 1 Ci/year on the sea bed compared ICRP recommended intake for individual members of the general public and hence the limiting environmental capacity.

Nuclide	Conc.	Assessed Intake	M.P.I.	I/M.P.I	Limiting environmental
	$\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$	I : $\mu\text{Ci}/\text{day}$	$\mu\text{Ci}/\text{day}$		Capacity : Ci/day
^{54}Mn	1.2×10^{-20}	2.2×10^{-17}	2×10^{-1}	1×10^{-16}	1×10^{16}
^{65}Zn	''	2.9×10^{-16}	''	1.5×10^{-15}	6×10^{14}
^{106}Ru	''	3.6×10^{-21}	2×10^{-2}	2×10^{-19}	5×10^{18}
^{144}Ce	''	2.2×10^{-20}	''	1×10^{-18}	1×10^{18}
^{58}Fe	1.0×10^{-17}	1.8×10^{-13}	2	1×10^{-13}	1×10^{13}
^{60}Co	''	4.8×10^{-15}	1×10^{-1}	5×10^{-14}	2×10^{13}
^3H	4.2×10^{-16}	2.5×10^{-15}	10	3×10^{-16}	3×10^{15}
^{90}Sr	1.9×10^{-15}	2.3×10^{-15}	8×10^{-4}	3×10^{-12}	3×10^{11}
^{137}Cs	''	4.6×10^{-13}	4×10^{-2}	1×10^{-11}	1×10^{11}
^{226}Ra	1.5×10^{-14}	1.8×10^{-11}	2×10^{-5}	1×10^{-6}	1×10^6
^{239}Pu	''	9.0×10^{-13}	1×10^{-2}	1×10^{-10}	1×10^{10}

摂取量および I C R P が定める許容摂取量との比較³⁴⁾などを掲げる。海洋投棄の実施に関する国際法は 1958 年ジュネーブで開催された国連海洋法会議で問題にされたのが最初であり、1972 年のストックホルムでも討議された。それに伴い同年、ロンドンで海洋汚染の防止に関する条約が採択され、海洋投棄処分が制限されている。

I A E A ではこの条約に基づく責務を果すため Table 1-14³⁵⁾ に示すような投棄率基準を勧告している。

わが国の海洋投棄処分はアイソトープ協会の 密封線源製作過程に発生したような細屑などをセメント固化体として試験的に投棄されたにすぎず、その量も 10 年間でドラム缶で約 1500 本、数百 Ci と小規模である³⁶⁾。

わが国でも 1978 年、「廃棄に関する技術的基準」³⁷⁾ が定められたが、これは前述した I A E A の基準とほぼ同じである。ただし、投棄率限界は定められてなく、その他に固化体の比重は 1.2 以上、投棄場所の水深は 4000 m 以上としてその海域は科学技術庁長官の定める所としている。また、固化体放射能濃度の算定は、重量の合計が 1000 t を超えない投棄物ごとに平均することが定められている。

以上のような海洋投棄処分の安全性評価には、広範囲な海洋底地形、表層および深海での海流の流動ならびに湧昇流などに関する、より詳しい現象解明が必要である。

1. 3. 3. 2 深層地中処分

中・低レベル放射性廃棄物の地中処分はアメリカやソ連など広大な国土に恵まれている国では処分法の主流となっている。アメリカでは表層、ソ連では深層への処分が多い。そこで、ここではソ連の深層地中処分例について述べ、生活環境中に放射性核種が早い時期に入り込む恐れのある表層への放出例については次項で言及する。

ソ連では 1963～1970 年にかけて $10^{-1} \sim 10^{-3} \mu \text{Ci/cm}^3$ の放射性廃液を、20～22 気圧で地下 1150～1500 m にある石灰岩および石英砂質土に注入した。その年間処分量は $3 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{y}$ であり、日処分量は 200～300 m^3 であった。この地層での地下水の流速は年間 2～3 m であり、採取土 1 Kg あたり 0.5～2 Ci の放射性核種が吸着された。しかしながら、 ^{106}Ru – ^{106}Rh はほとんど吸着されなかったと報告されている³⁸⁾。地下圧入にあたっては、圧入孔での沈澱生成による閉塞を防ぐ必要から砂層には鉍酸酸性液、炭酸塩層には中性または微アルカリ性液として廃液を注入している。このメレケッス溪谷での処分に際しては、注入孔から 500～600 m 離れた観測孔で、放射能は検出さ

Table 1-14 Recommended release rate limits

	Single Site	Finite Ocean Volume (10^{17} m^3)
Group A ^{226}Ra and very long lived β/α emitters [based on ^{226}Ra]	10^4	10^4
Most α emitters and trans-uranics plus ^{14}C and ^{210}Pb [based on ^{239}Pu]	10^5	10^5
Group C ^{90}Sr , ^{137}Cs and most β/γ emitters [based on ^{90}Sr]	10^7	10^8
Group D Tritium and short-lived β/γ emitters [based on Tritium]	10^{11}	10^{12}

Unit : Curies per year

[Quoted from ref.(31)]

れていない。このような深層への廃液の直接注入は、その圧入方法に高度の技術を要し、圧入に際して地下水の水みちが形成される恐れもあり、必ずしも最良の方法とは考えられない。

深地層への放射性廃棄物の処分に関しては上述したような中・低レベル廃棄物に対する研究・実施例は少なく、高レベル廃棄物を対象としたものが増加している。この場合、地層での放射性核種の挙動は土壌ではなく岩石層を対象とするため スウェーデン、U S A、カナダ、西ドイツなどでは結晶岩、凝灰岩、岩塩層などへの処分に関する研究が実際の地層で行われている。本研究では土壌を対象としているため、深地層への高レベル廃棄物処分についてここでは深く言及しない。

以上においては原子力平和利用により人類がうける恐れのあるマイナス効果をできるだけ最少限にするための科学的な方法について略述したが、わが国の放射性廃棄物対策については海洋処分と陸地処分をあわせて行うことが適当と考えられている³⁹⁾が、特に低レベル放射性廃棄物についてはそれらを3つのグループ（低レベル、極低レベルおよび放射性として取扱う必要のない廃棄物）に分類して放射能レベルに応じたより合理的な方策を推進すべきことが提案されている⁴⁰⁾。そして以下にはそれでも環境中へ放出せざるをえない放射性物質の実態やそのモニタリングを中心にして概説する。

1. 4 放出放射能と環境基準

1. 4. 1 環境基準および環境モニタリング

環境の汚染とそれに対する基本的な考え方は、わが国の場合一般の化学物質については公害対策基本法に記述されている。そして放射性物質による大気、土壌および水質の汚染については「原子力基本法その他の関係法律で定めるところによる」と述べられているが、これらの基本的な考え方は「人の健康を保護し、および生活環境を保全する」ことにあり、このための環境基準であることは言うまでもない。そしてこの基準を維持するためには、あらゆる場所における人間活動の結果として排出されるものの基準を設定することが基本となる。放射線による人体の被曝および環境汚染を防止するために、放射性物質取扱施設⁴¹⁾や原子力施設⁴²⁾では管理区域、従事者、敷地境界などにおいて水中および空気中濃度や3ヶ月平均外部放射線被曝線量などに関する基準が定められている。放射性廃棄物については回収可能なものは最大限回収して保管・廃棄するものとされている。さらに、発電用軽水型原子炉施設に対しては、周辺住民の被曝線量増加への不安を緩和し、施設の設計・運転に目標を与える目的で昭和50年5月に原子力委員会が線量目標値⁴³⁾およびその評価に関する指針⁴⁴⁾を示した。これはICRP勧告にある「いかなる放射線による被曝もリスクを伴う」との考えから被曝線量を「as low as practicable(ALAP)」⁴⁵⁾にすべきことの原則を数値化したものであり、これは、以下の2項目である。

- 1) 放射性希ガスからのγ線による全身被曝線量と液体廃気物中の放射性物質に起因するものの合計値は1敷地について5mrem/yとする
- 2) 放射性ヨウ素による甲状腺被曝線量については、1敷地の発電所周辺のクリティカル・グループの代表的個人にたいして15mrem/yとする

このような指針は従来の法的規制値（許容被曝線量など）を変更するものではなく、努力目標と考えられている。

結局、環境汚染に基づく被曝線量評価を行う場合、人間および社会が容認することのできる被曝線量の上限値が必要となるが、ICRPが1977年に示したものの⁴⁶⁾は次のとおりである。

作業者の全身照射については従来どおり 5 rem(50mSv)を年線量当量限度とし、各々の組織については 5 remをつぎの荷重係数で除した値が提案されている。

生殖腺 : 0.25 乳房 : 0.15 赤色骨髄および肺 : 0.12 など

なお体外被曝と体内被曝とが同時に生じた場合には、上述した年線量当量限度および放射性核種の年線量当量限度にたいするそれぞれの割合の合計が 1 以下であることとしている。さらに公衆の個々の構成員にたいする全身線量当量としては引き続き 0.5remを用いることを勧告している。集団の被曝線量については以前に提案された集団の平均線量当量 5 rem/30年が高く、これを容認レベルと誤解されないようにとの配慮から、この勧告では限度値を提案していない。そして、ICRPの勧告を守ることにより集団の平均年線量当量は 0.05remを超えないものと推定している。法に定められた放射性物質の飲料水中許容濃度(MPC_w)は職業人(作業者)に対する線量限度から算定されたものである。すなわち、MPC_wの単一放射性核種を含む水を毎日 2.2ℓ 長期間飲用した場合、職業人の線量限度に匹敵する被曝線量を受けることになる。このことは、年間に可能な摂取許容量($\mu\text{Ci/y}$)に線量限度(rem/y)が対応することから、飲料水以外の食物にたいしてもその濃度に準じた食物摂取量が規定される。このような考えで導入された放射能管理指標がDWL(Derived working limit)⁴⁷⁾である。すなわちDWLは線量限度と環境モニタリング データとを関連付ける指標であり、食物中の放射能濃度や場所の線量率としても表される。したがって、DWLは環境基準の一種とも考えられる線量限度の変換形である。

環境モニタリングの目的は、究極的にはICRPが基本目標としている原子力施設周辺公衆の健康と安全を守る事であるが、具体的には 1) 当該施設周辺公衆の被曝線量を測定し、評価すること、2) 環境における放射能の蓄積傾向を把握すること、3) 緊急時のサーベイ、4) 国民に理解を得るための資料を提供すること、などが考えられる。

以上に述べたような環境基準や環境モニタリングの関係をFig.1-4に図式化した。

環境中に放出された放射性核種による汚染濃度は現時点では非常に希薄であり、環境試料の前処理や測定系の低バックグラウンド化が必要である。また、それほど急激な汚染の進行が予想されないことから長期間のモニタリング データの累積も必要となる。したがって、モニタリング結果から放射性核種が検出されない場合や将来の被曝線量を推定するためには自然放射性核種の環境中での挙動や人工放射性核種を用いた室内実験などにより環境汚染を予測して評価することが必要となる。

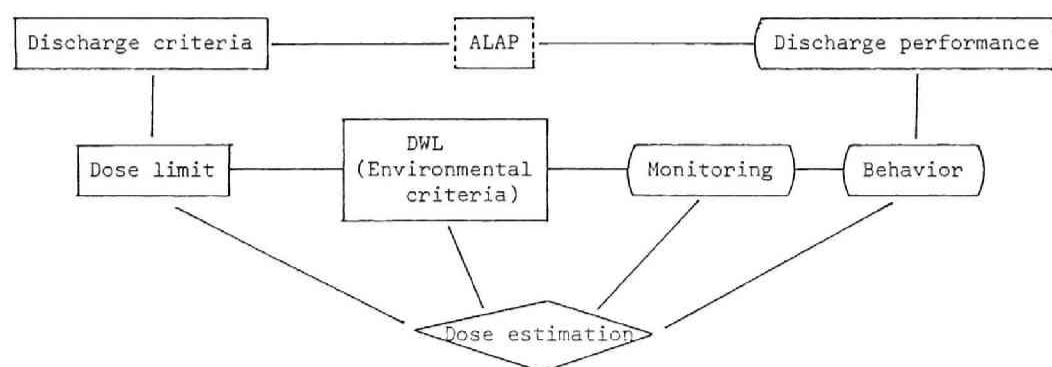


Fig. 1-4 The structural map of the dose estimation in relation to the discharge of radionuclides.

1.4.2 環境中への放射能の計画放出実績

環境中への放射性廃棄物の放出は前項に述べたような思想に基づいて、できるだけ最少限に行われる。そのうち固体廃棄物および中・高レベル液体廃棄物は陸上保管もしくは工学的貯蔵されるので、環境中へフィードバックされる可能性は少ないが、気体および中・低レベル液体廃棄物のうち処理されたものの環境への排出は外部被曝もしくは内部被曝を誘起することも考えられるのでそれらの動態を検討する必要がある。そこで以下では原子力施設から放出される放射性廃棄物のうち、土壌や魚貝類およびその他の食物の汚染に影響を及ぼす液体廃棄物の放出例を概観する。

1.4.2.1 沿岸海洋への低レベル放射性廃液の放出

ほとんどの原子力施設が沿岸に立地しているイギリスでは、原子力公社もしくは中央電力庁により放出規制値が異なり、たとえばウィンズケール再処理工場が全 β 放射能で3ヶ月に75000Ciの認可であるのにたいし、多くの原子力発電所では年間200Ciが規制値となっている。そして、個々の認可量は数年間は暫定値とされ、ICRPの線量限度に対応する放出量の1/10以下であることを目安として環境放射能が調査され、事前評価が検討される方式になっている。ウィンズケールでの実際の放出量⁴⁸⁾は、1969年の場合つぎのとおりである。

全 α 放射能 : 330Ci 全 β 放射能 : 25000Ci
 ^{106}Ru : 5700Ci ^{90}Sr : 620Ci ^{144}Ce : 3400Ci

このような放出実績にたいし、この地方での特定の住民にたいする決定経路は海草(Porphyra)から作られる食品(Laverbread)に含まれる ^{106}Ru の摂取によるものであり、そのDWLは300pCi/g、人体の受ける被曝線量は600mrem/yと算定されている⁴⁹⁾。また ^{95}Zr - ^{95}Nb 、 ^{144}Ce および ^{106}Ru などの海底土への沈着と底生息魚であるカレイへの影響なども検討されている。発電所から放出される廃液中の放射性核種では核分裂生成物よりもむしろ腐食物の放射化による誘導放射性核種が多く、そのなかでも魚貝類に濃縮度が高い ^{65}Zn が注目されている。Table 1-14⁵⁰⁾にはイギリス中央電力庁の発電所排水中放射性核種とその放出量を掲げる。

Table 1-15 The radioactivity and nuclides discharged from the nuclear power reactor sites of United Kingdom into the coastal sea in 1969.

Power reactor	^{32}P	^{35}S	^{144}Ce	^{55}Fe	^{60}Co	^{65}Zn	^{89}Sr	^{90}Sr	$^{110\text{m}}\text{Ag}$	^{134}Cs	^{137}Cs
Berkeley		7.3	6.4				2.4	4.2		9.7	31.5
Bradwell	0.33	13.6			0.56	0.086				22.1	64.8
Hincley Point		11.5						13.4		35.1	125.3
Trawfynydd		1.3						1.9		0.04	0.43
Dungeness		21.0		2.8			3.3	4.9	0.46	19.5	56.4

Unit(Ci)

[Quoted from ref.(50)]

西ドイツの場合、原子力発電所はエルベ河、ライン河、ドナウ河などに沿った内陸に立地しており、これらの河川のなかには他国へ流入するものもある。このばあい被曝経路は飲料水および淡水魚であり、遺伝線量限度としては30年5remを基本としている。このような立地条件から、イギリスの場合よりも放出量は少なく、たとえば、ドナウ河上流にあるグンドレミンゲン原子力発電所から放出された放射性核種とその量(Ci/y)はつぎのとおりである⁵¹⁾。

^{90}Sr ^{89}Sr ^{137}Cs ^{131}I ^{140}Ba ^{58}Co ^{60}Co ^3H
0.02 0.7 0.7 0.5 0.1 0.2 0.1 21.4

アメリカの原子力施設は河川、湖畔および沿岸に立地しているが、その多くは西ドイツと同様に内陸立地である。そして、サイトあたりの年間放出量は数Ci～10Ci程度である。

日本の原子力発電所はすべて沿岸立地であるが、サイトあたりの放射性液体廃棄物の放出実績は通常 $10^{-3} \sim 10^{-1}$ Ciのオーダー⁵²⁾であり、イギリスに比べて2桁ほど低い。したがって、わが国の沿岸における環境汚染はイギリスの場合ほどではないが、今後設置場所の増加や炉の大型化による放出量の増加が予想されるため、食物連鎖や環境モニタリング指標としての魚貝類や海底砂汚染などに関する研究の累積が必要である。

1.4.2.2 地中放出処分

以上に述べた放射性液体廃棄物のほかに 生活環境へフィードバックされやすい放出処分形態は表層への放射性廃棄物の地中処分である。この場合の被曝経路をFig.1-5のように図式化した。

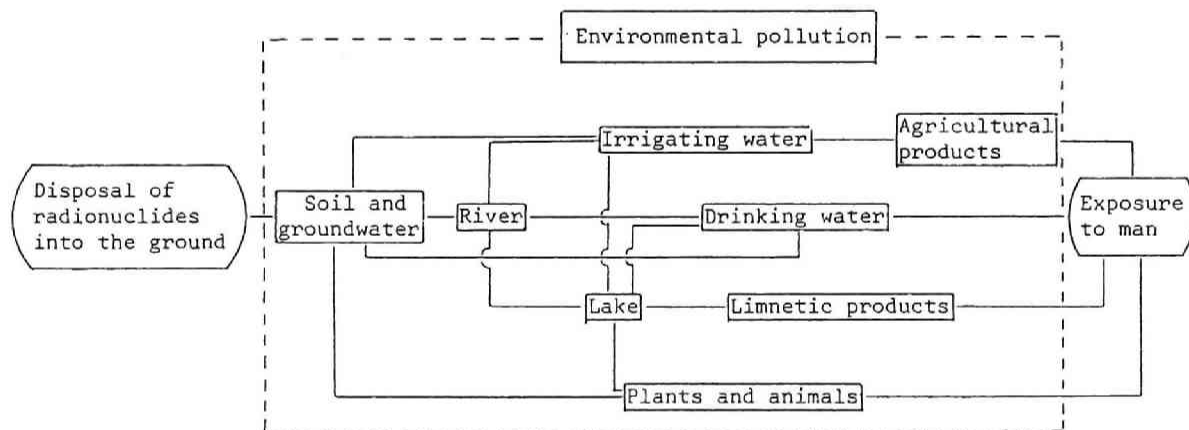


Fig. 1-5 Intake paths of radionuclides due to the radioactive waste disposal into the ground.

中・低レベル放射性廃液の地中処分はアメリカ(Hanford、Savannah RiverおよびOak Ridgeなどの国立研究所)やカナダ(Chalk River 研究所)など広大な敷地を有し、被曝経路からの放射性核種の摂取による内部被曝線量が沿岸海洋処分に比べて無視できるような場所で行われている。ORNLでは1951年から10数年間にわたり50万Ci以上の中レベル廃液を4箇所(30×63m²、深さ4.5m)のピットに放水処分した。このとき、⁹⁰Srは4×10⁴ Ci、¹³⁷Csは1.8×10⁵ Ciそして¹⁰⁶Ruは2.3×10⁵ Ciであり、廃液にはイライトや炭酸カルシウムが放射性核種を固定するために混入された⁵³⁾。ピットの表層部は1インチのアスファルトで被覆された。後にこの処分後の放射性核種の移動が調査され、¹³⁷Csは汚泥中のイライトに交換吸着されること および⁹⁰Srは炭酸塩として共沈されることにより、ピットの底部および側壁を構成している風化けつ岩中には数インチしか侵入していないことが確認されている⁵⁴⁾。他の施設における放射性廃液の地中処分実績や処分方法については詳しく解説されているので⁵⁵⁾ここでは省略する。

上述したような浅層地中処分^{56) 57)}ではそれが安全に管理・監視されているばあいは沿岸および深海投棄に比べて 生活環境にフィードバックされる放射性核種による被曝線量は少ないと考えられる。しかしながら、高レベル放射性廃液の貯蔵容器耐用年数はせいぜい数10年であること、地下水流と地層の関係が複雑であることおよび線量限度に対応する地下水濃度モニタリングにおいて、現用の測定器の精度が十分ではないことなどから、地下水や地中での放射性核種の挙動に関する研究が重要となる。

1.4.3 環境中への放射能の事故放出

1 g の ^{235}U がすべて核分裂すれば約1 MWDのエネルギーが発生し、核分裂生成物は熱出力1 Wあたり約1 Ciが燃料内に蓄積される。したがって、100万KW級の原子炉では 10^9 Ciが内蔵されており、その潜在的な危険性は大きい。原子炉事故は一般的に重大事故(技術的見地から考えて最大のもの)と仮想事故(理論的に考えうる最大のもの)に大別される。以下には従来起こった2、3の事故例を述べる。

SL-1(Stationary Low Power No.1 : 沸騰水型軽水減速冷却炉、熱出力 3000 KW)では急激な制御棒の引抜きにより反応度が上昇し、熱膨張と気泡の発生が炉を暴走させたと考えられている。このとき原子炉事故では唯一の死者をだしている。また、内蔵放射能(約 10^6 Ci)のうち1%が炉建家内に放出されたが、環境汚染はほとんど生じなかったとされている。

ウィンズケール(天然ウラン黒鉛型、空気冷却)では燃料の一部が過熱により破損し、核分裂生成物のうち ^{131}I (2×10^4 Ci)、 ^{137}Cs (6×10^2 Ci)、 ^{89}Sr (80 Ci)および ^{90}Sr (9 Ci)が大気中へ放出され、牛乳中からは最大 $7.8 \times 10^{-1} \mu\text{Ci/l}$ の ^{131}I が検出され、幅16Km、長さ50Kmの地域において牛乳の飲用が禁止された。

ORNLでも、 ^{106}Ru (約15 Ci)の環境への放出事故があったが、このような事故により人体が受ける被曝過程はつぎのように考えられている。

- 1) 建家内の放射性物質による直接およびスカイシャインによる γ 線外部照射
- 2) 環境中放出放射性雲による β および γ 線外部照射
- 3) 放出放射性物質の吸入および汚染した食物の摂取による内部被曝

原子炉設置にさいしては、通常このような項目について事前評価が行われるが、仮想事故において炉心溶融現象(主として1次冷却水系配管破断による冷却材喪失事故)を想定した場合⁵⁸⁾、溶融炉心が格納容器を貫通して土壌汚染や地下水汚染が生じる可能性もあることが指摘され⁵⁹⁾、このような環境汚染についても基礎実験の必要性が述べられている。

以上、環境中に放射性物質が放出される過程、その起源および放出形態などにつき概説して環境汚染とくに放射性物質の挙動に関する研究の必要性を述べてきた。次節ではこのような観点から本研究の目的およびその概要について論述する。

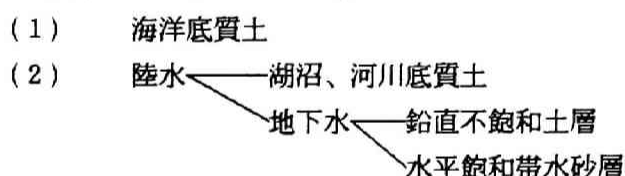
1.5 本研究の目的と概要

1.5.1 放射性物質による環境汚染に関する問題点のまとめ

前節までには、始めに環境中における自然放射性核種や核実験によるフォールアウトの存在量、分布およびそれらによる人体への被曝線量などを概説した。ついで、原子力平和利用の進展に伴い発生する放射性廃棄物の処理、処分法を環境中における放射能汚染の制御という観点から総括して環境汚染の現状と併わせて述べた。そして今後、放射性廃棄物が増加してその処分による人体への影響を検討するに際して、とくに、沿岸海洋投棄処分、深海投棄処分および地中処分による環境中での放射性物質の挙動に関する研究の累積が必要であることを説いた。しかしながら、このような環境汚染に関する研究は広義には多くの自然科学現象を含んだものであり、これらの諸問題をすべて解決することは容易なことではない。そこでここでは特に底質や土壌を媒介にした放射性核種の挙動に関する基礎的な諸問題を取りあげる。この場合、その研究手法によっては対象とする環境の

空間的および時間的なスケールを考慮する必要がある。それは、Fig.1-5 に示したような経路で放射性核種の動態が最終的には人体の被曝線量評価に関連するが、その間の予測手法やモデルが異なると考えられるためである。長期的に広範囲な対象を考えれば、それは地球全体の汚染に関する問題となり、拡散現象を取扱うような物理モデルを用いて汚染現象を評価することは不可能であろう。とくに、わが国のようにまだ放射能汚染が環境のバックグラウンドと有意な差で検出されうるほどに進行していない場所では環境試料の前処理、測定器や校正線源の種類およびデータ処理などが必ずしも統一して用いられているとは限らず、定量的な評価は難しい。最近、測定に関する指針「発電用軽水型原子炉施設における放出放射性物質の測定に関する指針」および「環境放射線モニタリングに関する指針」が示され、このような問題点が改善されることが期待される。

他方、対象を局所的に考えた範囲での環境汚染評価については、現象に忠実な物理モデルを用いれば、精度の良い結果が得られるはずであるが自然現象は複雑で影響因子が多く、単純化した現象についての研究を累積せざるを得ない。たとえばカラム法のような室内実験は複雑な自然現象を単純化した1つのサブシステムと考えられ、環境中における種々の影響因子に関する検討を進めるうえで有効な手段の1つである。底質や土壌に関連した環境を、放射性核種の動態場として単純なシステムに分離すれば以下のとおりである⁶⁰⁾。



このように、細分化したサブシステムにおいても、放射性核種の挙動に影響を及ぼす因子は多くこれに関する研究の累積が必要である。

1.5.2 研究の目的と概要

底質土を含めた環境土壌水中における放射性核種の挙動は、ほとんどの場合、土壌の化学的性状により大きな影響を受けるが、トリチウムのように土壌の間隙水とほぼ同一の挙動を示すものもある。したがって、放射性核種が土壌もしくは底質土中を移動する場合、トリチウムの挙動を検討することは、それが土壌の物理的な性状によってのみ影響される現象を解明することができるため、通常の化学的現象と分離して挙動を検討する場合に有効である。第2章ではこのような観点からトリチウム水を用いて多孔性媒質(p.30 脚注参照)内における拡散や分散現象に関する実験を行い、分散現象に影響を及ぼす因子(充填材の種類、間隙内平均流速など)について検討を加え、土壌中での放射性核種の挙動に関する基礎的な現象を把握する。

第3章では放射性廃棄物の海洋投棄処分や放射性廃液の沿岸放出処分に際して問題となる底質汚染を対象とする。ここでは、従来の研究がサンプリングを主体とした汚染調査であるのに対し、主として分子拡散が卓越する底質中での汚染予測が重要であることを述べ、そのために底質内での有効拡散係数の測定および底質土の物理的特性の影響について論を進める。さらに吸着現象を含む汚染現象については、その評価に必要な見かけの拡散係数を実験室内で簡便に測定できる方法を提案し、放射性核種の底質内における易動性を定量化してその妥当性を検証する。

第4章では土壌水中での放射性核種の挙動が第2章で明らかにされた物理的な現象に加えて、種々の化学的因子(pH、濃度など)により影響を受けることから、それらの因子をパラメータとして多くの放射性核種について実験的研究を行う。この場合地中移動現象を忠実に検討するために、 γ 線放出核種については従来研究例が非常に少ない土壌中の吸着分布を直接求める方法で研究を進める。

さらに核種ごとに類似した挙動を示すものを類別し、モデル化に際しての知見を得るとともに、モデル化が不可能であるような複雑な挙動を示す核種については、挙動に強く影響を及ぼす因子の検知とその影響度を実験的に把握することなどを目的とする。

第5章では第4章で得られた結果を基にしてモデル化に関する研究を行う。現象に忠実なモデルを構築することおよびその解析については、土壌物理の分野で多くの研究がなされているが、ここでは従来提案されたモデルを重ね合わせる方法により理論的研究を進める。始めに単一の可逆モデルを用いて挙動の予測が可能なSrについての実証を行うとともに、より複雑な挙動を示す核種については現象に忠実なモデルを用いてその挙動を予測する。さらに、簡便なモデルを用いた場合にその挙動予測に基づく影響評価の安全性を推定する。

以上の各章では室内実験によるサブシステムでの放射性核種の土壌中における挙動に関する諸問題の一部を解明するものであるが、第6章では実際のフィールドにおける放射性核種の挙動に大きな影響を及ぼす地下水についての調査・研究を論じるとともに、第2、第4および第5章で得られた結果に基づき、放射性廃棄物を地中処分する場合にその影響評価上不可欠な地下水中濃度を簡便に推定する方法について論じる。すなわち、砂層および粘土層が互層をなす標準的な場所を地下水調査場所に選定し、天然の放射性核種である ^{222}Rn を指標として帯水層を判別する方法、揚水試験および人工トレーサーを用いて地下水流動調査を行う。さらに模式化した調査域において地下水汚染の濃度推定法を論じ、複雑な地層での評価法についても解析的に取扱うことが可能な方法について言及する。

以上、本研究では放射性廃棄物による環境汚染現象のうち、底質や土壌など長期間にわたり汚染が蓄積される現象を対象として基礎的研究を論じるが、自然現象は複雑であることからケーススタディとして同様の手法を用いることによりさらに知見を累積する必要があるだろう。

参 考 文 献

- 1) 小玉陽一 : システムダイナミック、共立出版、p.229, 1973.
- 2) 日本アイソトープ協会編 : アイソトープ便覧、丸善、p.982、1970.
- 3) 桂山幸典、福井正美 他 : 屋内放射線管理記録10、KURRI-TR-133、1973.
- 4) United Nations : Report of United Nations Scientific Committee on the effects of atomic radiation, 1966.
- 5) 笠井 篤 : 環境放射線測定の実状と将来、NIRS-M-7、p.20、1974.
- 6) 日本化学会編 : 放射性物質、丸善、1976.
- 7) 武谷三男 : 宇宙線研究、岩波書店、p.189、1970.
- 8) 岡野真治 : 環境放射線測定の実状と将来、NIRS-M-7、p.24、1974.
- 9) Harley, J.H. and W.M.Loeder : Natural radioactivity and radiation, Fallout Program Quarterly Summary Report, HASL-242, 1971.
- 10) 放射線医学総合研究所 監訳 : 放射線の線源と影響、1977年国連科学委員会報告書、アイ・エス・ユ-株式会社、1978.
- 11) 檜山義夫 : 放射線影響の研究、東京大学出版会、p.52, 1971.
- 12) Eriksson, E. : An account of the major pulses of tritium and their effects in the atmosphere, Tellus, Vol.17, p.118, 1965.
- 13) Fairhall, A.W. et al. : Radiocarbon in the sea, Fallout Program Quarterly Summary Report, HASL-242, 1971.
- 14) Sodd, V.J. et al. : Concentrations of the medically useful radionuclides, technetium-99m and iodine-131 at a large metropolitan waste water treatment plant, Health Physics, Vol.28, p.355, 1975.
- 15) Moghissi, A.A. et al.(editors) : Nuclear power waste technology, The American society of mechanical engineers, New York, 1978.
- 16) Marcus, F.R. and F.Seynaeve : Industrial aspects of radioactive waste management in western europe, IAEA-CN-36/8, p.369, 1977.
- 17) Atlantic Richfield Company Reprocessing Center : Safety analysis report, DOKET-50372-1, 1970.
- 18) IAEA : Peaceful uses of atomic energy, Vol.8, p.349 1972.
- 19) Sitzlack, G et al. : Methods of establishing limits on discharge to the environment of radioactive material emerging from the fuel cycle, IAEA-CN-36/292 p.237, 1977.
- 20) 石原豊秀 他 : 放射性廃棄物の処理処分、日本原子力学会誌、Vol.14, No.4, p.176 1972.
- 21) IAEA : Chemical treatment of radioactive wastes, Technical Reports Series No.89, 1968.
- 22) IAEA : Design and operation of evaporators for radioactive wastes, Technical Reports Series No.87, 1968.

- 2 3) 下浦一邦 : 放射性廃液の蒸発濃縮処理とその飛沫同伴分離に関する研究、京都大学博士論文、1971。
- 2 4) 大塩敏樹 : イオン交換を中心とした放射性廃水処理の研究、京都大学学位論文、1967。
- 2 5) 筒井天尊 : 凝集沈澱を中心とした低レベル放射性廃水処理の研究、京都大学学位論文 1961。
- 2 6) I A E A : Techniques for the solidification of high-level wastes, Technical Reports Series No.176, 1977。
- 2 7) 寺島 泰 : 放射性廃棄物の固化処理と海洋投棄処分とに関する研究、京都大学学位論文、1969。
- 2 8) 科学技術庁原子力局編 : 放射性固体廃棄物処理・処分検討会報告書、上p.226, 1972。
- 2 9) 日本原子力産業会議編 : 西欧における放射性廃棄物管理の産業的側面、原子力資料、No.88, p.14, 1976。
- 3 0) 日本原子力産業会議編 : 核分裂生成物等総合対策懇談会報告書 — 放射能クローズドシステムの構想、1973。
- 3 1) Schneider, J.L. : Solidification of high-level radioactive wastes in the United States, React. Technol., Vol.13, p.387, 1971。
- 3 2) Belter, W.G. : Recent development in the United States low level radioactive waste management program — A preview for the 1970s, Management of low and intermediate level radioactive wastes (IAEA), p.155, 1970。
- 3 3) 科学技術庁原子力安全局防災環境対策室 : 低レベル放射性廃棄物の海洋処分について、p.4 昭和59年5月。
- 3 4) Webb, G.A.M. and F.Morley : A model for the evaluation of the deep ocean disposal of radioactive waste. NRPB-14, p.18 1973。
- 3 5) I A E A : The radiological basis of the IAEA revised definition and recommendations concerning high level radioactive waste unsuitable for dumping at sea. (IAEA-211), IAEA, 1978。
- 3 6) Ichikawa, R. : Radioactive waste management in Japan, Management of low and intermediate level radioactive wastes (IAEA), p.91 1970。
- 3 7) 原子力委員会 : 放射性廃棄物の廃棄に関する技術的基準について、原子力委員会月報 Vol.23, No.8, p.2, 1978。
- 3 8) 松村 隆 : ソ連における放射性廃水の地中処分、核分裂生成物の処理・処分に関する専門研究会報告書、京都大学原子炉実験所、1972。
- 3 9) 原子力委員会放射性廃棄物対策専門部会 : 低レベル放射性廃棄物対策について、放射性廃棄物対策専門部会報告書、原子力委員会月報、Vol.27, p.26 No.6, 1982。
- 4 0) 原子力委員会放射性廃棄物対策専門部会 : 放射性廃棄物処理処分方策について、(中間報告)、昭和59年8月。
- 4 1) 日本アイソトープ協会編 : 放射性同位元素等による放射線障害の防止に関する法令集、p.83, 1978。
- 4 2) 科学技術庁原子力安全局監修 : 原子炉規制関係法令集、原子炉の設置・運転等に関する規則等の規定に基づき、許容被曝線量等を定める件、大成出版社、p.111, 1976。

- 4 3) 科学技術庁原子力局 : 発電用軽水型原子炉施設周辺の線量目標値に関する指針について、原子力委員会月報、Vol.20 No.5, 1975.
- 4 4) 科学技術庁原子力局 : 発電用軽水型原子炉施設周辺の線量目標値に対する評価指針について、原子力委員会月報、Vol.21 No.9, 1976.
- 4 5) I C R P Publication 22 : 「線量は容易に達成できる限り低く保つべきである」という委員会勧告の意味あいについて、日本アイソトープ協会、1967.
- 4 6) I C R P Publication 26 : 日本アイソトープ協会、p.33, 1977.
- 4 7) Dunster,H.J. : The application and interpretation of ICRP recommendations in the United Kingdom Atomic Energy Authority, UKAEA report, AHSB(RP), p.105, 1970.
- 4 8) Wray,E.T.(Ed) : Environmental monitoring associated with discharges of radioactive waste during 1969 from UKAEA establishments, UKAEA REPORT, AHSB(RP), p.105, 1970.
- 4 9) Kenny,A.W. and N.T.Michel : United Kingdom waste management policy, management of low and intermediate level radioactive wastes(IAEA), p.69, 1970.
- 5 0) Bryant,P.M. and F.Morley : Disposal of radioactive wastes arising in the United Kingdom from the peaceful use of atomic energy, U.K.National Radiological Protection Board, NRPB-R1, 1971.
- 5 1) I A E A : Disposal of radioactive wastes into rivers, lakes and estuaries, Safety Series, No.36, p.58, 1971.
- 5 2) 科学技術庁原子力安全局 : 発電用原子炉施設における放射性廃棄物管理の状況及び従事者の被曝の状況について、原子力委員会月報、Vol.23, No.9, p.188, 1978.
- 5 3) Cowser,K.E., R.J.Morton and E.J.Witowski : The treatment of large volume, low-level waste by the lime-soda softening process, Proceedings of the Second United Nations International Conference on the peaceful use of atomic energy, UN-2354, 1958.
- 5 4) Lomenik,T.F., D.G.Jacobs and E.G.Struxness : The behavior of ^{90}Sr and ^{137}Cs in seepage pits at ORNL, Health Physics, Vol.13, p.897, 1967.
- 5 5) 井上頼輝 : 放射性廃棄物の地中処分、原子力工業、第16巻、第7号、p.25, 1970.
- 5 6) 井上頼輝 : 放射性廃棄物の地中処分に関する基礎的研究、京都大学学位論文、1970.
- 5 7) I A E A : Shallow ground disposal for radioactive wastes : A Guidebook, Safety Series No.53, 1981.
- 5 8) 藤本陽一 : 発電炉事故の問題、原子力工業、第19巻、9号、p.47, 1973.
- 5 9) 吉沢慎介 : 米国における原子力発電所のリスク評価、原子力工業、第21巻、9号、p.65, 1975.
- 6 0) 日本原子力学会研究専門委員会 : 環境被曝線量評価、日本原子力学会、p.125, 1975.

第2章 トリチウム水を用いた多孔性媒質内における分子の分散現象に関する研究

2.1 概説

2.1.1 緒言

人類が主として利用する淡水のうちで、最もその賦存量が多いのは地下水である¹⁾。地下水は地球上のどの陸地帯にも存在して昔から利用されてきたが、水位低下や塩水の浸入および地盤沈下などの現象が社会問題として発生してきたのは過去20～30年前からである。また、最近では産業廃棄物や農薬などにより量的な問題としてだけではなく質的にも社会問題として顕在化する場合が報告されている^{2) 3)}。本章ではこのように汚染物質とくに重金属や放射性物質が地下水に混入した場合、それが物理的および化学的な作用を受けて流動する機構のうち、とくに前者にのみ着目し、物理的なパラメータに対応する挙動を検討した。また、一般的に土壌のような多孔性媒質内を流動する溶質の挙動予測に用いられている理論式についても、実際の現象と比較してその適用性を検討した。さらにこのような基礎的研究に基づき、汚染物質の流入が連続、定常状態でない場合の流出応答についても実際的な検討を行った。

2.1.2 従来の研究

地下水中拡散物質の流動機構の検討は、地下水そのものの最適なトレーサーを見出す研究と前後して、1950年代ごろから始められた。トレーサーとしては従来、fluorescein、ブドウ糖、塩素イオン、thiocyanate、pyramine、重水などの非放射性物質類^{4)~8)} および三重水素水(以下、HTOと記す)、¹³¹I、³²P、³⁵S、³⁶Cl、⁸²Br、²⁴Na、⁶⁰Co、⁸⁶Rb、¹⁰⁶Ruとその錯陽イオンまたは錯陰イオンなどの放射性物質などについてそれらの追跡子能が検討されてきた^{9)~14)}。その結果、重水、HTO、H₂¹⁸Oなどのトレーサーが理想的であるが、分析法の簡便さからHTOが最も望ましいものとして選ばれている^{15)~17)}。しかしながらHTOの半減期は12.3年と長く、野外で使用する場合は帯水層を汚染させることになるので、トレーサーとしては半減期が短くて土壌による吸着が無視できることを確認したものを用いるべきである。

トレーサーに塩を用いて最初に地下水流動の検討を試みたのはSlichter¹⁸⁾であり、塩が多孔性媒質内を流動する間にその濃度勾配が平坦化される現象は流速分布によるものであることを示唆した。Handyは流れの速い飽和砂層では分子拡散は無視できると考え、BergとThomas¹⁹⁾ およびLapidusとAmundson²⁰⁾ らは、とくに低流速の場合の拡散効果について検討した。Scheidegger²¹⁾、Beran²²⁾ およびDay²³⁾ らは溶質の移動をランダム理論と中心極限定理を用いて統計的に取扱ひ、分子拡散を考慮したものではないが、その平坦化現象の機構において移動中の溶質の存在する確率密度関数が正規ガウス分布であることを示した。

Danckwerts²⁴⁾ は区間Lの均一な多孔性媒質内を流速Vで移動する座標軸原点が赤白2種の色素境界面と考え、色素の微小な流塊がランダム理論に従うとして拡散の基礎式と同形の次式により分散係数Dを定義した。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2-1)$$

※ 土粒子のような媒体および粒子間空隙を含む空間の総称

移動原点である色素境界面が区間 \$L\$ だけ流下したとき、(2-1)式に対する解が次式で表されることはよく知られている。

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{L-Vt}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (2-2)$$

$$\text{ここで } \operatorname{erfc}(y) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y \exp(-z^2) \cdot dz$$

したがって、(2-1)式で定義される分散係数は分子拡散係数とは本質的に異なるものであり、これは微小な流塊が媒体の回りを流れる間に生じる速度差によって誘起される濃度の平坦化を表すパラメータである。

LapidusとAmundson²⁰⁾は分散現象を表す数理モデルとしてFickの第1則を用いた媒質内での質量保存則から誘導される拡散型の方程式(2-3)を以下のような初期、境界条件の下で解き(2-4)式を得た。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad V \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2-3)$$

$$\begin{aligned} \text{初期条件} \quad & C = 0 : \quad t = 0, \quad x > 0 \\ \text{境界条件} \quad & 1 \quad C = C_0 : \quad x = 0, \quad t > 0 \\ & 2 \quad \lim_{x \rightarrow \infty} C \rightarrow 0 : \quad t > 0 \end{aligned}$$

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left\{ \operatorname{erfc}\left(\frac{x-Vt}{2\sqrt{Dt}}\right) + \operatorname{erfc}\left(\frac{x+Vt}{2\sqrt{Dt}}\right) \cdot \exp\left(-\frac{Vx}{D}\right) \right\} \quad (2-4)$$

また、Brenner²⁵⁾は、流入端にも次の境界条件に示すような分子拡散による混合の影響がある場合について(2-3)式と同じ基礎式を解き、(2-5)式で表される解析解を得た。

$$\begin{aligned} \text{境界条件} \quad & 1 \quad VC_0 = VC \quad D \frac{\partial C}{\partial x} \quad x = 0, \quad t > 0 \\ & 2 \quad \partial C / \partial x = 0 \quad x = L, \quad t > 0 \\ \text{初期条件} \quad & C = 0 \quad 0 < x \leq L, \quad t = 0 \end{aligned}$$

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{2} \exp\left\{\frac{VL}{4D}(2x-t)\right\} \sum_{k=1}^{\infty} \left[\frac{(VL\lambda_k/D) \cdot F(x,t)}{\{\lambda_k^2 + (VL/4D)^2 + VL/4D\} \cdot \{\lambda_k^2 + VL/4D\}} \right] \quad (2-5)$$

$$\text{ここで } F(x,t) = \{\lambda_k \cos(2\lambda_k x) + \frac{VL}{4D} \sin(2\lambda_k x)\} \cdot \exp\left(-\frac{4D\lambda_k^2 t}{VL}\right)$$

ただし \$\lambda_k\$ は次式の正根を意味する。

$$\tan(2\lambda) = \frac{2VL\lambda/D}{\lambda^2 - (VL/4D)^2}$$

Davidson、RieckおよびSantelmanらは²⁶⁾、Brennerが解いたような一定の連続流入境界条件ではなく、次のような矩形波流入条件に対しての解を(2-6)式で表した。

$$\begin{array}{lll} \text{初期条件} & C = 0 & t = 0, \quad x > 0 \\ \text{境界条件} & V C_0 - V C - D \cdot \partial C / \partial x & x = 0, \quad 0 < t \leq T \\ & C = 0 & x = 0, \quad t > T \end{array}$$

$$\begin{aligned} \frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} & \left[\operatorname{erfc}\left(\frac{x-Vt}{2\sqrt{Dt}}\right) - \operatorname{erfc}\left(\frac{x-V(t-T)}{2\sqrt{Dt}}\right) + 2V \sqrt{\frac{t}{D\pi}} \exp\left\{-\left(\frac{x-Vt}{2\sqrt{Dt}}\right)^2\right\} \right. \\ & - 2V \sqrt{\frac{(t-T)}{D\pi}} \exp\left\{-\left(\frac{x-V(t-T)}{2\sqrt{D(t-T)}}\right)^2\right\} - \frac{V}{D} \left(\frac{D}{V} + Vt + x\right) \exp\left(\frac{Vx}{D}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x+Vt}{2\sqrt{Dt}}\right) \\ & \left. + \frac{V}{D} \left(\frac{D}{V} + V(t-T) + x\right) \cdot \exp\left(\frac{Vx}{D}\right) \operatorname{erfc}\left\{\frac{x+V(t-T)}{2\sqrt{D(t-T)}}\right\} \right] \quad (2-6) \end{aligned}$$

2.2 多孔性媒質内における溶質の分散機構および分散係数の測定法

2.2.1 緒言

多孔性媒質内における溶質は、微小な流塊の速度差によりそのフロントの平均的な位置の周りに濃度が平坦化される。また、溶質はその濃度勾配によってもフロント濃度が平坦化される。一般的に前者は分散、後者は拡散と呼ばれるが、実際の濃度平坦化現象にはこれら2つの機構が重複して現れ、通常、これらの現象は特に区別して用いられることは少ない。そしてこれを総称して分散現象としている。分散係数は従来(2-2)もしくは(2-4)式から求められているが、これらの定数間の比較・検討は少ない。また、過去に見いだされている(2-4)式を用いて得られた分散係数が流速に比例して大きくなるとの結果²⁷⁾が、実際の濃度フロントの平坦化現象とどのように対応するのか、さらに間隙内平均流速が低くなった場合、その直線性がどこまで保たれるのかなどの問題点に関しての検討も十分にはなされていない。この他にも多孔性媒体である充填材の物理的特性と拡散もしくは分散との関係について言及した研究も少ない。

以上のことから2.2.2ではまず始めに(2-1)および(2-3)式の2つの基礎式の解析解を用いて分散係数を求め、その後、2.3において種々の多孔性媒体材料を用いてカラム実験を行い、充填粒子径、充填長、間隙内平均流速などが濃度フロントに及ぼす影響について実験的に検討する。さらにこれらの結果に基づき、多孔性媒質内におけるこのような濃度平坦化現象を拡散型の放物型2階偏微分方程式でモデル化することに関してもその妥当性を検討する。

2.2.2 分散係数の測定法

(2-1)式および(2-3)式に対する解析解(2-2)式および(2-4)式は、流出端での液濃度変化式(以下、破過曲線と記す)を求めるために $x=L$ として次のような無次元数 Pe を用いると(2-8)式および(2-9)式のようになる。

$$Pe = \frac{VL}{4D} \quad \text{又は} \quad Pe = \frac{VL}{4D} \quad (2-7)$$

$$\frac{C(\tau)}{C_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{1-\tau}{\sqrt{\tau/Pe}}\right) \quad (2-8)$$

$$\frac{C(\tau)}{C_0} = \frac{1}{2} \left\{ \operatorname{erfc}\left(\frac{1-\tau}{\sqrt{\tau/Pe}}\right) + \operatorname{erfc}\left(\frac{1+\tau}{\sqrt{\tau/Pe}}\right) \exp(4Pe) \right\} \quad (2-9)$$

$$\tau = Vt/L \quad (2-10)$$

(2-10)式で表される無次元数 τ は多孔性媒質内に存在する間隙水量に対する流入液量の比を意味している。たとえば押し出し流れで $\tau=1$ の場合は、最初にカラムに存在していた流動可能な全液量が押し出される状態で全てが流入する溶液により置換されて流出する場合を意味する。したがって、溶質濃度は(2-8)式もしくは(2-9)式のように、流出端 $x=L$ における変数として τ のみで表され、物理的な定数である平均流速 V 、カラム長 L 、および分散係数は(2-7)式に一括して含まれるため、これが無次元化された破過曲線の特徴づける唯一のパラメータとなる。

結局、(2-8)式と(2-9)式の相違は境界条件の違いから生ずるものであるが、これらの解の特徴としては、 $\tau=1$ の場合、(2-8)式ではどのような Pe 数に対しても $C/C_0=0.5$ となるが、(2-9)式では右辺第2項の量だけ C/C_0 が大きくなる。

(2-3)式を独立変数 x ， t に関して次のような変数 X ， T について変換したものは(2-11)式であることは知られている。

$$X = x - Vt$$

$$T = t$$

$$\frac{\partial C}{\partial T} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \quad (2-11)$$

(2-11)式は(2-1)式と同形であることは明らかである。この時、次の任意の初期、境界条件のもとでの(2-11)式の一般解は(2-12)式として求められている²⁸⁾。

$$\text{初期条件} \quad C(0, X) = \Phi(X)$$

$$\text{境界条件} \quad C(T, 0) = \Psi(T)$$

$$\begin{aligned} C(T, X) = & \frac{1}{2\sqrt{\pi DT}} \int_0^\infty \Phi(\xi) \left[\exp\left\{-\frac{(\xi-X)^2}{4DT}\right\} + \exp\left\{-\frac{(\xi+X)^2}{4DT}\right\} \right] \cdot d\xi \\ & + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{X/2\sqrt{DT}}^{\pm\infty} \Psi\left(T - \frac{X^2}{4D\eta^2}\right) \cdot \exp(-\eta^2) \cdot d\eta \end{aligned} \quad (2-12)$$

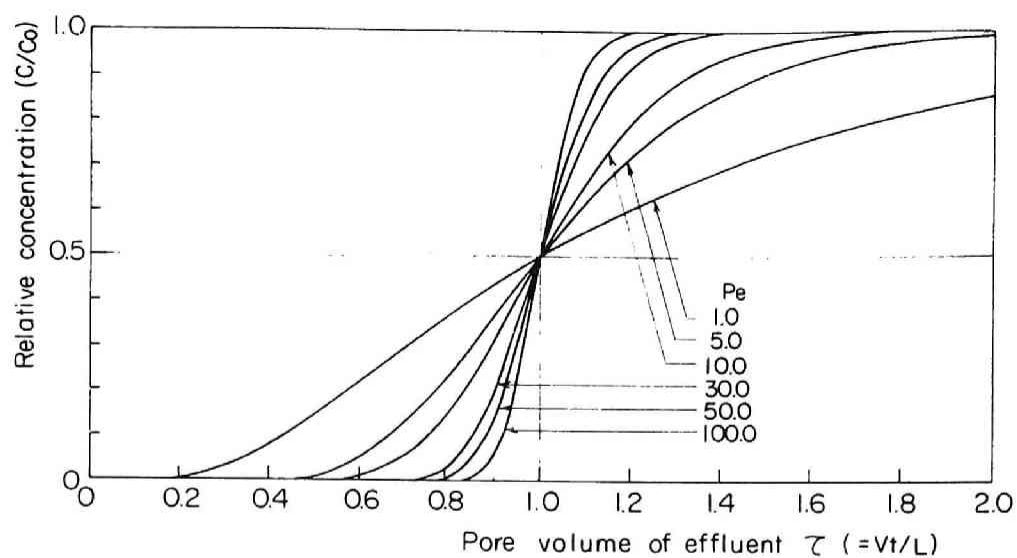


Fig. 2-1 Breakthrough curves obtained from the Danckwerts' equation with parameter of Pe number.

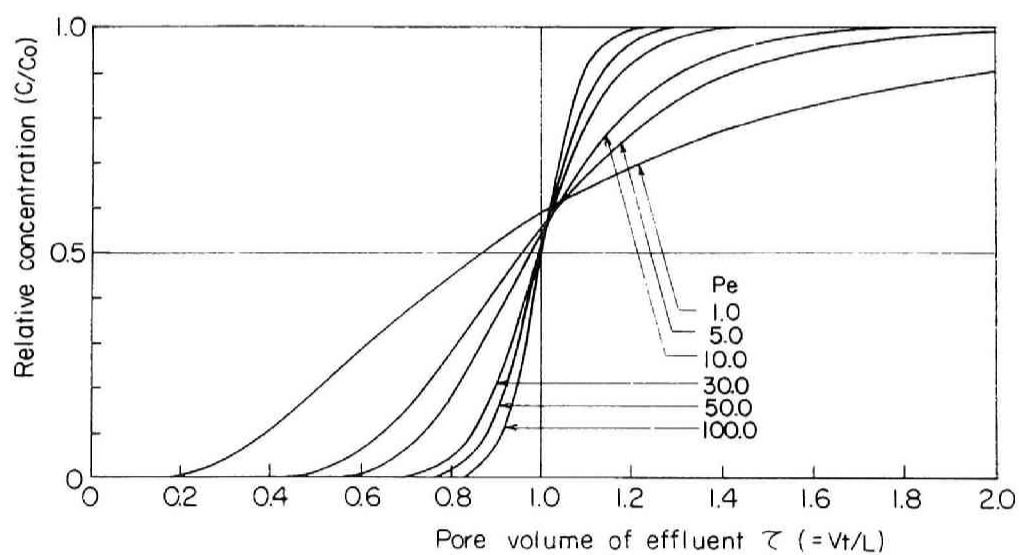


Fig. 2-2 Breakthrough curves obtained from the Lapidus' equation with parameter of Pe number.

(2-2)式および(2-4)式を無次元化した(2-8)式および(2-9)式を、Pe数をパラメータにして計算した結果をそれぞれFig.2-1およびFig.2-2に示す。この場合、数値計算では独立変数が多い余誤差関数については、次の級数展開式を用いた²⁹⁾。

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{\exp(-x^2)}{\sqrt{\pi}} \cdot \left\{ -\frac{1}{x} + \sum_{n=2}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{A(n)}{2^{n-1} \cdot x^{2n-1}} \right\} \quad (2-13)$$

$$\begin{aligned} \text{ここで} \quad A(n) &= (2n-3) \cdot A(n-1) \\ A(1) &= 1 \quad (n=2, 3, \dots) \end{aligned} \quad (2-14)$$

Fig.2-1 において破過曲線は $\tau=1$, $C/C_0=1/2$ で表される点に関して対称ではないことが明らかである。何故なら、多孔性媒質内の溶質の流れ軸方向の濃度分布は $x=Vt$, $C(x,t)=1/2$ の点に関しては対称であるが、流出端 $x=L$ で観測する破過曲線の濃度は平均流速 V の仮想面が流出した後もフロント後部の濃度は平坦化されつづけるためである。この破過曲線の非対称性は、たとえば、 $Pe=1$ として、 $\tau=0.5$ と 1.5 を(2-8)式に代入して得られる C/C_0 を比較することによりただちに検証できる。

以下では1つの破過曲線から(2-8)式および(2-9)式を用いて分散係数を求めてこれら2つの定数を比較するが、このような係数を求めるには2つの方法が考えられる。第1は破過曲線の実測値と理論解を直接比較して最小の標準偏差を示すパラメータを選ぶことから決定する方法である。第2は本研究では用いていないが(2-8)式もしくは(2-9)式の微係数から算出する方法である。いま、例えば(2-8)式の $\tau=1$ に対する微係数は(2-15)式で表され、この値をいま J とすれば(2-7)式の関係から分散係数は(2-16)式として算出される。

$$d(C/C_0)/d\tau_{\tau=1} = \sqrt{Pe/\pi} \quad (2-15)$$

$$D = VL/4\pi J^2 \quad (2-16)$$

第2の方法が簡便なように思われるが、 $\tau=1$ 近辺での破過曲線の濃度変化は最も急激な部分であり、この勾配のみで J 値を求めれば大きな誤差を伴う可能性がある。そこで、以下の算定では第1の方法を用いている。

Table 2-1 The dispersion coefficients of HTO through Toyoura fine sand for various flow velocities using equations (2-8) and (2-9).

Flow velocity V (cm/sec) ($\times 10^{-3}$)	2.3	3.9	7.4	9.4	19	77
Dispersion coefficient Eq.(2-8), ($\times 10^{-4}$)	1.8	2.8	6.4	7.4	15	41
Dispersion coefficient Eq.(2-9), ($\times 10^{-4}$)	1.9	2.7	6.0	7.1	14	39

Column length L : 32 cm

Table 2-1 にはこの方法で豊浦標準砂の破過曲線から(2-8)式および(2-9)式を用いて得た分散係数を示すが、両者の間には大きな差はないことが確認された。これは(2-9)式の右辺第2項の値が小さいためである。また実験結果では $\tau=1$ において C/C_0 が必ずしも $1/2$ にはならず、Fig. 2-2 の破過曲線に類似した $0.5\sim 0.6$ の範囲が多かった。そこで、2.3 以下の論議では実験結果により近い曲線を示す(2-9)式を用いてPe 数を求め、これから(2-7)式により得られる分散係数を算定して多孔性媒体の物理的因子がこれに及ぼす影響を検討する。

2.3 HTOの分散係数とそれに及ぼす物理的因子の影響

2.3.1 緒言

HTOは土壌やその他の多孔性媒体に吸着されて、その間隙水濃度の流出パターンが水分子と異なる危険性が最も小さい最適のトレーサであることは確められている¹⁴⁾。軽水と物理、化学的性質が類似している重水についても、それが土壌の粘土鉱物格子内の水酸基のような吸着水と交換するには圧力が10000 psiで温度300 °Cの条件下では認められている³⁰⁾。しかし、通常の圧力、温度では確認されていないため、水分子のトレーサとして用いることは可能であるが、自然環境下でバックグラウンドが比較的高いことおよび多数の試料の測定には不適であることなどから実用上これを用いることはできない。従って、ここでは測定が容易であるHTOを用いて分散係数に及ぼす物理的因子の影響を検討する。すなわち、間隙内平均流速、充填粒子径、カラム長などをパラメータにして2.2.2で述べた方法により分散係数を求め、2.2.1に述べた種々の問題点につき検討を加える。

2.3.2 実験方法

2.3.2.1 実験材料および実験装置

本研究において分散媒体として用いた充填材料は7種類である。それらは豊浦標準砂(細砂)、粒径がほぼ均一で0.1mm, 0.6mm, 1 mm, 3 mm, 5 mm である5種類のグラスビーズ および種々のガラスを粉砕して最長径が2 mm から5 mm の範囲にふるい分けたガラス片である。

破過曲線を求めるために使用したカラム実験装置の概略図をFig.2-3 に示す。拡散カラムは内径2 cm の塩化ビニル製パイプの下端に支持底として200 メッシュのステンレススチール製金網を取り付けたものを使用した。このカラム長は15~50 cm の範囲のものを用いたが、基本的なものとしては20 cm および32 cm 長パイプを使用した。カラム内に充填した多孔性媒体の上部には、最初に導入するトレーサ原液が媒質内の間隙水と機械的に混合されるのをできるだけ防ぐためにろ紙を置いた。このように設定したカラムの上端は、シリコンゴム栓を用いて吸気口と給水口の高低差の水圧により水を一定の流量で供給できるマリオット給水装置³¹⁾に連結させた。給水タンクには20 l ポリエチレン製容器を用いた。また流量はカラム下部に取り付けたスクリュウコックにより調節した。流出液のサンプリングは5 cm³ 容量程度のガラス製サンプル瓶を用い、各バッチごとの液の重量から流出液量を算定した。さらに、流量を少なくした場合、サンプル中の液の蒸発が考えられるので、この場合はカラム全体を容器で覆い、その中を飽和蒸気圧状態にして実験を行った。

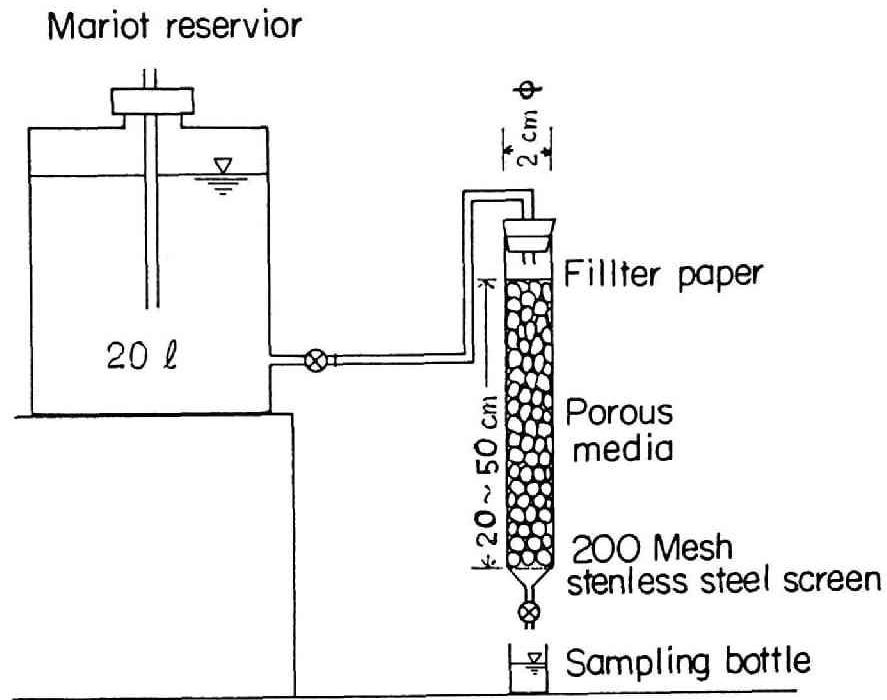


Fig. 2-3 Schematic diagram of the dispersion experimental setup.

2.3.2.2 トレーサ-濃度および放射能測定法

トレーサ-溶液としてはHTOの放射性物質濃度を $2 \times 10^{-3} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ 程度に調整したものを原液として用いた。HTOの測定は通常用いられている液体シンチレーション法に従った。シンチレーターの調合には目的に応じて Table 2-2 に掲げたような方法があるが、ここでは水の溶解度が大きく、かつ測定器系を低いバックグラウンドに保つための低温条件でもシンチレーターが凍結しないように調合(ジオキサン0.5 l, トルエン0.5 l, メタノール0.7 l, PPO 6.5g, POPOP 0.13gおよびナフタレン 104g)して用いた。

2.3.2.3 実験手順

求める破過曲線の流出量は充填層内間隙水量に対する流入液量の比 τ として無次元化するため、各カラムに対して充填層内の間隙水量を予め求めておく必要がある。その手順は次のように行った。

- 1) ステンレススチール製金網支持底の下部を水で満たす
- 2) 支持底上部に一定量(V_1)の蒸留水を添加する
- 3) カラム内に気泡を取り込まないように少量ずつ充填材を攪拌もしくは軽く振動を与えながら所要の長さまで充填する
- 4) 充填材上に移動した間隙水を カラム下部のスクリュ-コックにより充填材上界面まで流出させ、その量(V_2)を計算する
- 5) 充填層内間隙水量(V_0)は $V_1 - V_2$ として求められる。

Table 2-2 The reagents as liquid scintillator.

Reagent	Mixing ratio	Notes
Dioxane	1000 cc	Solubility of water
PPO*	7 g	25 %
POPOP**	0.3 g	Only used at room
Naphthalein	100 g	temperature
Toluen	700 cc	Solubility of water
Ethanol	300 cc	3 %
PPO	4 g	Not frozen at low
POPOP	0.1 g	temperature
Dioxane	500 cc	Solubility of water
Toluen	500 cc	10 %
Methanol	700 cc	Not frozen
PPO	6.5 g	
POPOP	0.13 g	
Naphthalein	104 g	
Dioxane	750 cc	Solubility of water
Anisol	125 cc	20 %
Dimethoxyethane	125 cc	
PPO	12 g	
POPOP	0.4 g	
Dioxane	880 cc	Solubility of water
Methanol	100 cc	20 %
Ethyleneglycol	20 cc	Suitable for measuring
PPO	4 g	the serum and urine
POPOP	0.2 g	
Naphthalein	60 g	

* ; 2,5-diphenyloxazole

** ; 2,2'-p-phenylene-bis(5-phenyloxazole)

つぎにマリOTT給水装置からトレーサ-原液を供給し、その流出液をカラム下部において少量づつ採取する。この場合、はじめに支持底部部にあった溶液は充填層内の間隙水ではないため、流入量すなわち流出量の無次元化に際して破過曲線の立ち上がりを遅らせることになる。従って、予めその量(5.1 cm³)を求め、流出量からそれを差し引いて τ へ換算する場合に補正した。間隙内平均流速(V)は実験開始と終了の時間(T)、その間の流出量(Q)、カラム断面積(S)および間隙率(p)から $V = Q / T p S$ として算定した。

0.5 τ 程度まではHTOは流出液中には現れないので、通常はその流出液量のみを計量し、濃度測定は行わない。そして採水は破過曲線の勾配が最も急激であると予想される間隙水量に等しい1 τ 前後で密に行い、C/C₀が0.9以上となる1.5 τ 付近で一連の実験を終了する。各流出液サンプルからは0.5cm³をホールピペットで採取し2.3.2.2で述べた液体シンチレータ-10cm³中に溶解させて濃度を測定した。

充填層内の間隙水量は(2-9)式を用いて分散係数を測定する場合、流出量を無次元化する基本的な量になるため、充填条件を変えた場合はそのたびごとに測定した。

実験雰囲気温度は20 \pm 2℃であり、間隙内平均流速はおおよそ10⁻⁴~10⁻¹cm/secの範囲に設定して実験を行った。

2.3.3 実験結果および考察

2.3.3.1 間隙内平均流速とPe数

水力学では水の運動状態を表すパラメータとしてRe数が用いられ、ПАБЛОХСУКИЙは次式のRe数を提案している³²⁾。

$$Re = \frac{1}{0.75p + 0.23} \cdot \frac{d_p \cdot Q_f}{\nu \cdot S} \quad (2-17)$$

ここで S : 透水断面積(cm²) Q_f : 透水流量率(cm³/sec)
 p : 間隙率 d_p : 充填材粒径(cm)
 ν : 動粘性係数(cm²/sec)

流れの状態は(2-17)式から算定されるRe数が7.5~9以上になれば乱流状態となることが知られており、この値は臨界レイノルズ数と呼ばれている。

Fig. 2-4 は長さ32 cm のカラムにほぼ間隙率0.42 で豊浦標準砂を充填し、種々の流速条件で得た破過曲線の結果である。これから明らかなように、流速が $2.2 \times 10^{-3} \sim 1.9 \times 10^{-2}$ cm/secと変化しても流出液破過曲線の勾配は変わらず、その影響は認められない。いま、この流速が最大の場合について(2-17)式からRe数を算定すれば(Q_f/S = 0.008 cm/sec, p = 0.42, d_p = 0.0223 cm, ν = 0.01 cm²/sec) 0.033となり水の流れは十分な層流状態と考えられる。したがって、層流状態での流速の変動は破過曲線に影響を及ぼさないことが判る。Fig.2-4 の横軸である流出量(cm³) をカラム内間隙水量で除して無次元化し、Fig.2-2 の理論曲線からPe数を求める場合、層流状態では間隙内流速を変えても破過曲線の勾配が変化しないことから、ほぼ一定のPe数が得られる。

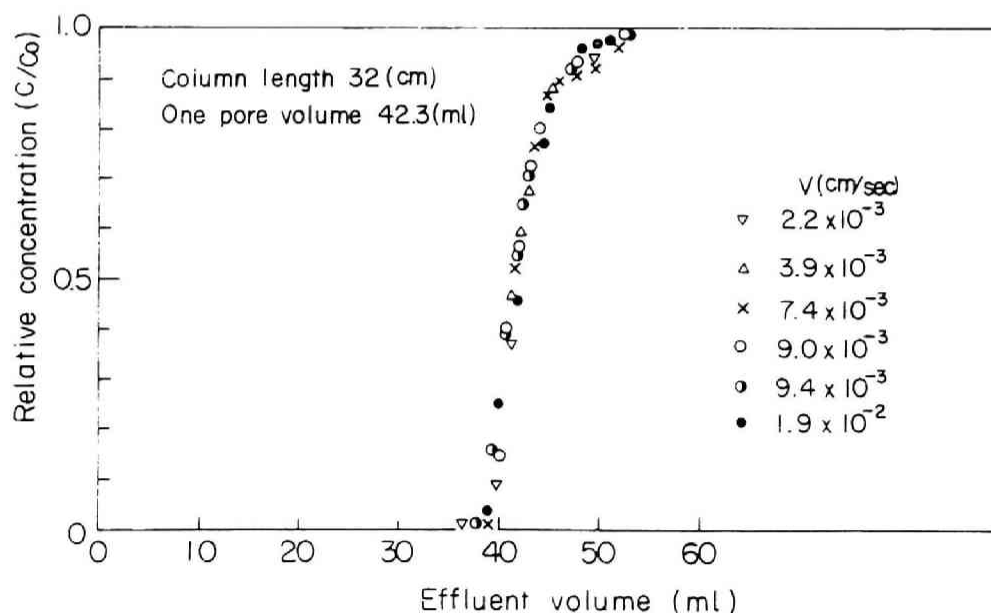


Fig. 2-4 Breakthrough curves of HTO through Toyoura fine sand for various flow velocities.

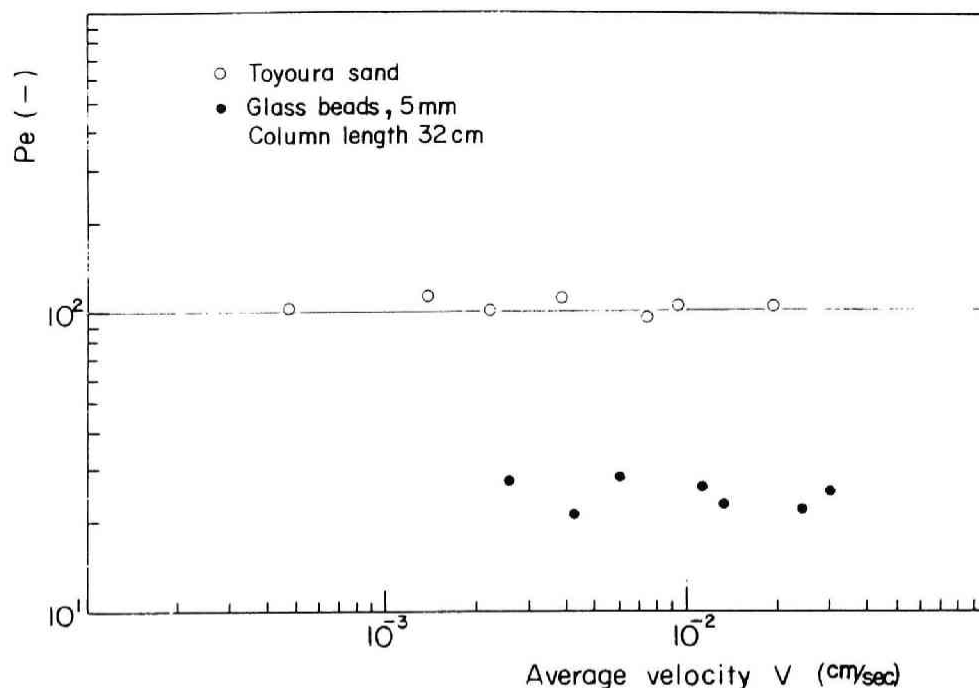


Fig. 2-5 The relation of Pe number to average flow velocity.

Fig. 2-5 には豊浦標準砂と粒径 5 mm のガラスビーズ充填材についてこのような手順で得た Pe 数を種々の流速条件で掲げた。カラム長が 32 cm のとき、得られた Pe 数は豊浦標準砂ではほぼ 100, 粒径 5 mm のガラスビーズ充填材では約 30³³⁾ とほぼ一定である。したがって、Pe 数が一定では破過曲線の濃度勾配に変化がないにもかかわらず、(2-7) 式の関係から得られる分散係数は必然的に流速に正比例³⁴⁾ することが判る。

最適の Pe 数を得るために、Pe 数をパラメータとして実験で得た破過曲線と理論曲線の誤差を最小にする方法を用いることは前述したが、多くの場合この標準偏差は数%以下であった。

2.3.3.2 間隙内平均流速と分散係数

2.3.3.1 に述べた間隙内平均流速と Pe 数との関係から (2-9) 式を用いて求めた分散係数の結果を、豊浦標準砂、粒径 1 mm のガラスビーズおよびふるい分けしたガラス片の 3 種類の充填材について Fig. 2-6 に示す。この結果をみれば間隙内平均流速が 1×10^{-4} cm/sec 以上の流速域では分散係数と流速とがほぼ比例関係にあることが認められたので最小自乗法により近似した結果、次のような関係式³⁵⁾ が得られた。

$$\text{豊浦標準砂} \quad D = 0.076 \cdot V^{0.989} \quad (2-18)$$

$$\text{ガラス片} \quad D = 0.178 \cdot V^{0.995} \quad (2-19)$$

この近似的に成立する正比例の関係は、固有の充填材やその長さが一定であれば流速に関係なく一定の Pe 数が得られることに対応することは前述したが、Fig. 2-6 にみられるように、粒子が均一な充填材だけではなく、粉碎した非整形で不均一なガラス片についても成立していることが判る。

Rifai らは Ottawa 砂を用いて (2-20) 式の関係を得ている³⁶⁾。

$$D = 0.063 \cdot V^{1.18} \quad (2-20)$$

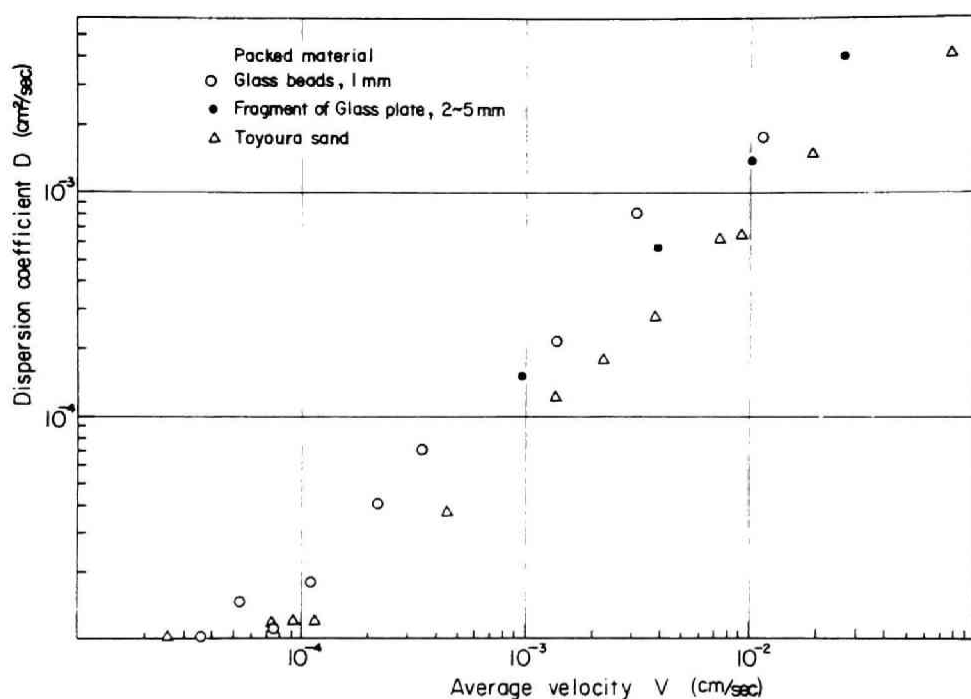


Fig. 2-6 Dispersion coefficients of HTO obtained for various flow velocities, where three kinds of packed materials are used.

以上のように、実際の分散現象である破過曲線の濃度勾配が間隙内流速の影響を受けないにもかかわらず、その破過曲線の結果から理論式を用いて得られる分散係数値が流速にほぼ正比例の関係で依存することが確認された。

2. 3. 3. 3 分子拡散が破過曲線に及ぼす影響

分散現象の基礎式(2-3)において、流速が小さくなって最終的にゼロになればFickの第1則から誘導される基礎式と同じになることから得られる分散係数が分子拡散係数に一致することは容易に推定される。カラム実験において流速を 10^{-4} cm/sec以下に設定することは流出水のサンプリングに際して蒸発の影響が避けられないので平均の間隙水流速を低下させるために濃度フロントを一旦カラム内で停止させる方法で分散係数を測定した。このとき無次元流出量 τ はカラム内間隙水量に対する総流出量の比として表され、濃度フロントは 1×10^{-2} cm/secで流入および流出させたときの分散効果と流速を低下させるためにフロントをカラム内で停止させた場合の分子拡散効果が複合されて現れる。そして前者についてはFig. 2-4 に示されるように実際の分散効果による濃度フロントの勾配は流速が変化しても同じカラムでは変わらないことは既述したとおりである。Fig. 2-6 において、 1×10^{-4} cm/sec 以下の流速域ではこのようにして分散係数を求めたものである。Fig. 2-7 には長さ10 cmのカラムに豊浦標準砂を充填し、上述したような方法で濃度フロント停止期間を2, 7および30日間とした場合の分子拡散の影響が加わった破過曲線の結果を示す。このように平均流速を低下させた場合の分散係数はFig. 2-6から分子拡散係数に近い値 $[(1 \sim 2) \times 10^{-5}$ cm²/sec]をとることが判る。そして分散係数が分子拡散係数に近い値をとる流速は連続的に変化するので厳密な領域は設定できないが、ほぼ 10^{-4} cm/sec 付近であるということは明らかにされた。

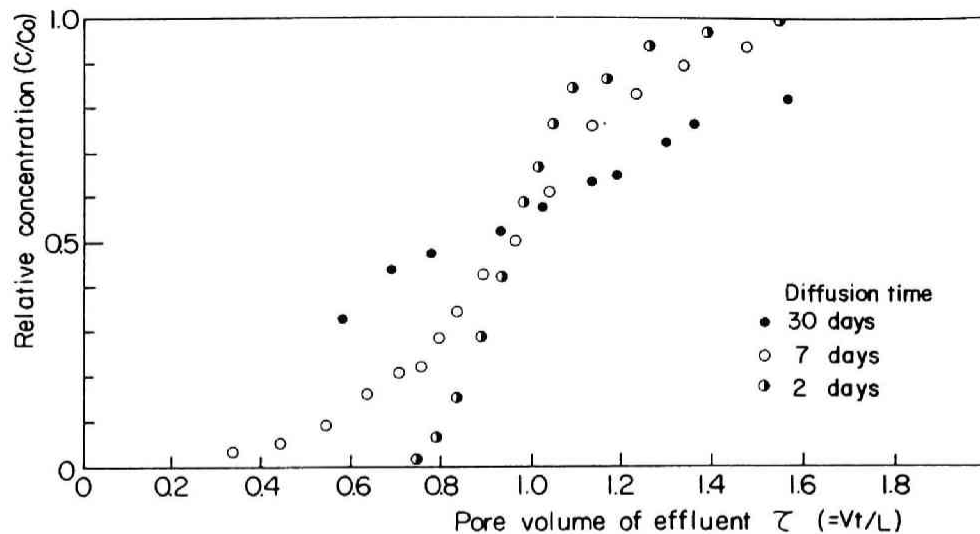


Fig. 2-7 The effect of molecular diffusion on the breakthrough curve.

2. 3. 3. 4 充填材粒子径の影響

前述したように、 10^{-4} cm/sec 以上の流速域では分散係数が流速に従属した関係にあるため、種々の充填材について分散係数を比較する場合は同一の流速で得られた値を比較しなければ実際の分散現象の程度（濃度フロント勾配）と対応しない。したがって、粒径 0.1, 0.6, 1, 3 および 5 mm の 5 種類のガラスビーズを充填材として、カラム長 20 cm, 間隙内平均流速 $(1 \sim 1.2) \times 10^{-2}$ cm/sec として分散係数を求めた。その結果を Fig. 2-8 に示す。これによれば、分散係数はほぼ粒径の平方根に比例して増加する傾向がみられる。この場合、流速 V 、カラム長 L は一定であるため、分散係数の増加は Pe の減少と対応していることが判る。そしてこのことから V が変化する場合は V に対する D 値すなわち D/V を求めておけば、これが媒体固有のメカニカルな実際の分散量に関連するパラメータとなることが考えられる。

Table 2-3 The value of D/V obtained for various packed materials by using the 20 cm column of length.

Packed material	D/V (cm)
Glasbeads of 0.1 mm dia.	3.6×10^{-2}
0.6 mm dia.	8.8×10^{-2}
1.0 mm dia.	1.5×10^{-1}
3.0 mm dia.	1.8×10^{-1}
5.0 mm dia.	3.3×10^{-1}
Toyoura sand(0.223 mm dia.)	7.4×10^{-2}
Crushed glass plates (2.2 mm mean dia.)	1.6×10^{-1}

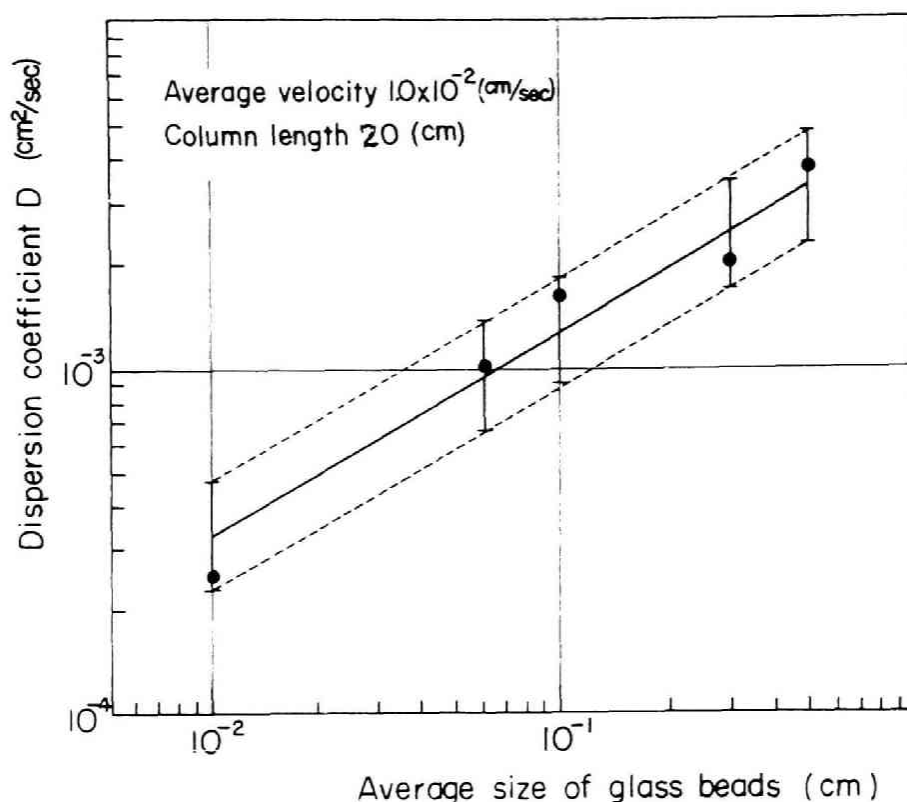


Fig. 2-8 The effect of grain size of glass beads on the dispersion coefficient.

Table 2-3 には 5 種類の粒径のガラスビーズ、豊浦標準砂 およびガラス片の合計 7 種類の充填材に対する D/V 値を掲げる。充填材粒子が球形ではない豊浦標準砂およびガラス片の D/V 値はそれらの平均径に対応するガラスビーズの D/V 値よりも大きく、これは充填材粒子の形状の複雑さに従って、分散の程度が量的に表されているものと考えられる。すなわち、球形粒子ではその粒径が大きいくほど、またそれ以外の充填材料ではその形状が複雑なほど微視的にみる流塊の行程が長くなり、(cm)の次元で表される D/V 値がこれに対応して大きくなる。このことから D そのものではなく D/V が充填材の形状および空隙率などを含んだ、溶質の実際の分散を規定する 1 つの物理量を表すパラメータになり得るものと考えられる。

2. 3. 3. 5 流下距離が破過曲線に及ぼす影響

トレーサ-フロントが多孔性媒質内を流下する場合、流入端から流出端までの距離 L により実際に受ける影響の程度を検討するために、粒径 1 mm のガラスビーズでは 10、30 および 50 cm、粒径 5 mm グラスビーズでは 10、32 および 48 cm のカラムを用いて破過曲線を求めた。その結果を Fig. 2-9 および Fig. 2-10 に掲げる。これによれば、どちらの場合も流下距離 L が長くなるほど破過曲線の濃度勾配は平坦化されるが、一般的に媒質内での濃度フロントの勾配は (2-4) 式の微係数に (2-15) 式を用いれば (2-21) 式のように表される。

$$\frac{\partial(C/C_0)}{\partial x} \bigg|_{\substack{x=L \\ t=L/V}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{D}} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (2-21)$$

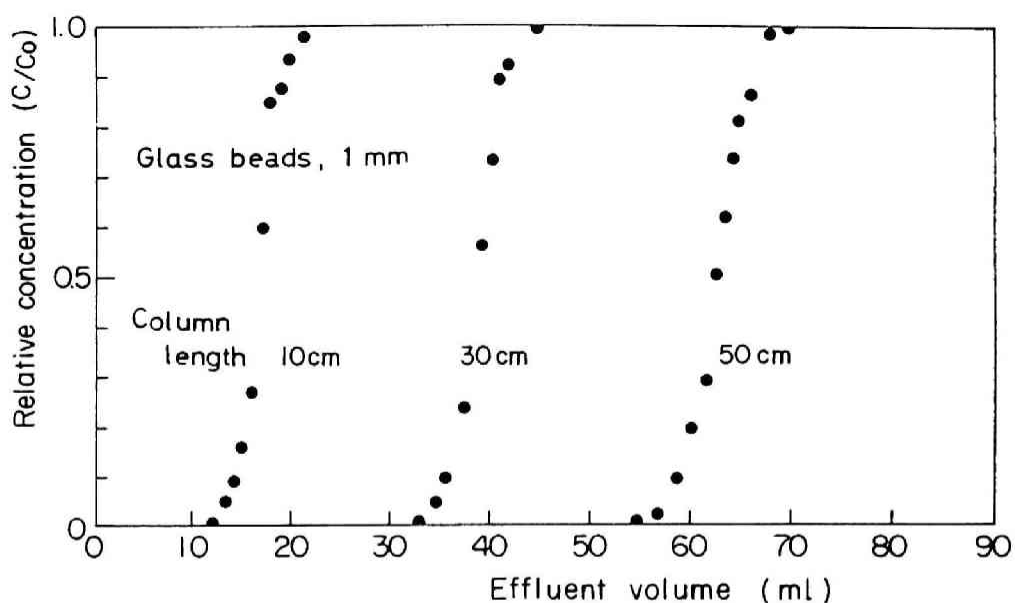


Fig. 2-9 The breakthrough curves of HTO for various lengths of glass beads(1 mm) tamping.

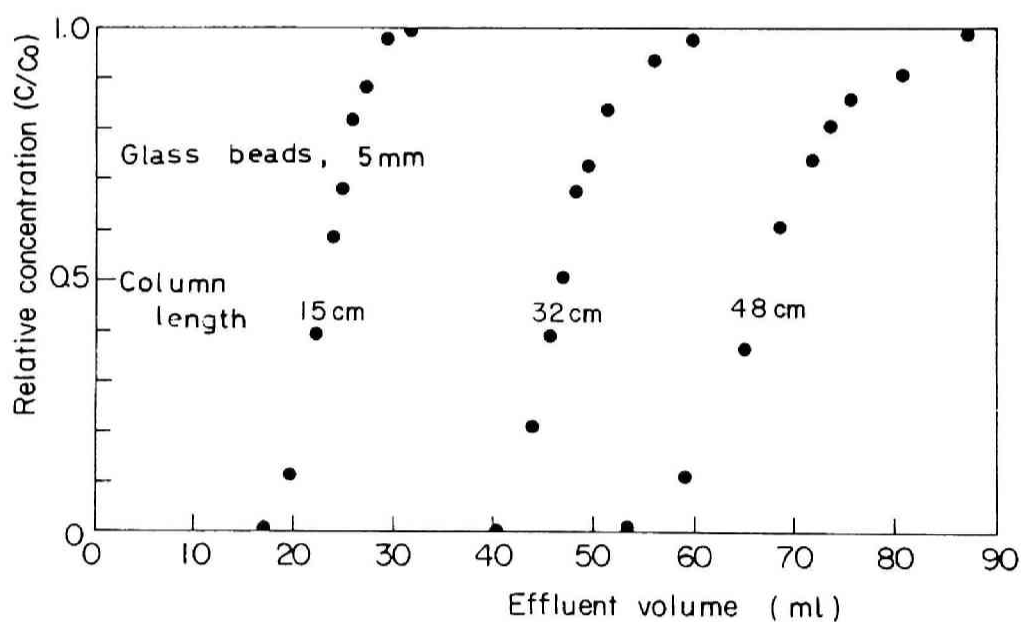


Fig. 2-10 The breakthrough curves of HTO for various lengths of glass beads(5 mm) tamping.

(2-21)式によれば、2.3.3.2および2.3.3.4において述べたように D/V は多孔性媒体に特有な一定値をとるため、フロント勾配は流下距離の $1/2$ 乗に逆比例して平坦化される。また、 D/V の $1/2$ 乗にも逆比例³⁶⁾

する。Fig. 2-9 およびFig. 2-10において同じ程度の流下距離でもフロント勾配が媒体により異なるのはこのためである。

流下距離 L を変えた場合の D/V 値の変化を検討するため、粒径5 mmのガラスビーズ充填材を用いて流速およびカラム長をパラメータとして得た分散係数の結果をFig.2-11に示す。さらに同一流速 1×10^{-2} cm/sec において、豊浦標準砂、粒径1 mmおよび5 mmのガラスビーズを用いた場合の分散係数値をTable 2-4 に掲げる。Fig. 2-11 によれば、流下距離が異なる場合も、同じ充填材については分散係数が流速にほぼ比例する結果は2.3.3.2 で述べたことと同じであること、したがって、同一流速で分散係数を比較した場合は流下距離が異なっても、同じ媒体については分散

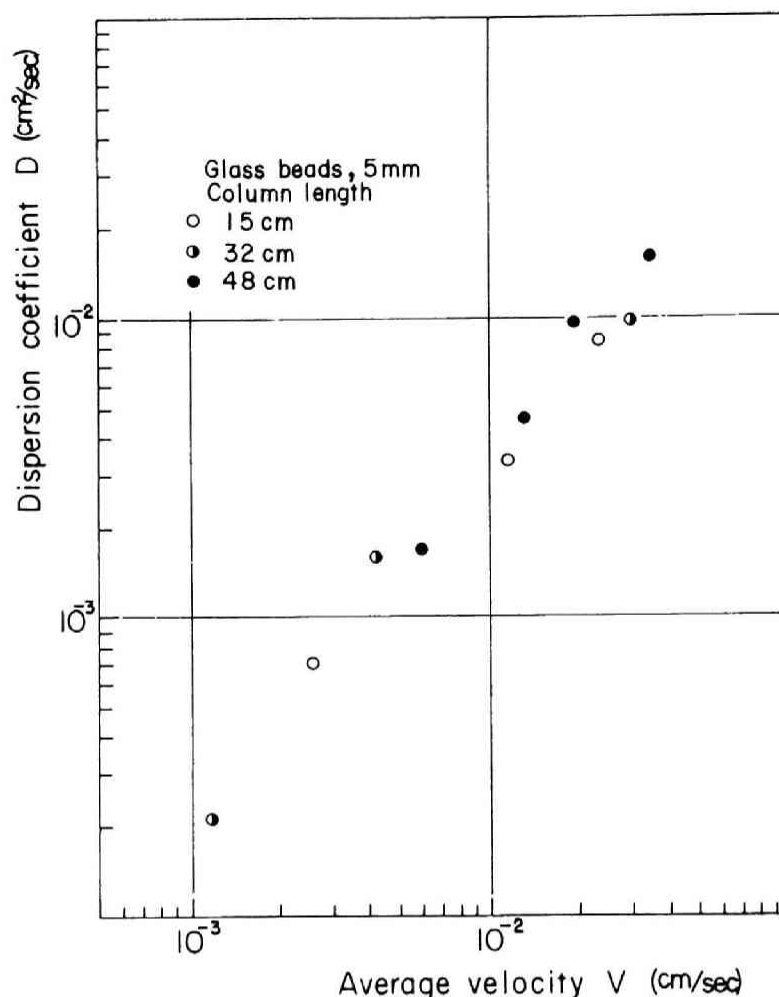


Fig. 2-11 Dispersion coefficients of HTO obtained for various flow velocities, where three kinds of glass beads tamping were used.

Table 2-4 Dispersion coefficients of HTO obtained for average flow velocities.

Packed material	Toyoura sand		Glass beads (1mm)		Glass beads (5mm)		
Column length (cm)	20	32	20	40	15	32	48
Dispersion coefficient (cm²/sec)	8.2×10^{-4}	7.6×10^{-4}	1.5×10^{-3}	1.1×10^{-3}	3.0×10^{-3}	4.1×10^{-3}	4.0×10^{-3}

Average flow velocity $V = 1 \times 10^{-2}$ (cm/sec)

係数はほぼ一定値となることがTable 2-4 の結果から判明した。このように流速が $1 \times 10^{-4} \text{ cm/sec}$ 以上の層流域においては D/V 値が空隙内平均流速だけではなく流下距離にも従属しない多孔性媒体に特有な分散量を表す物理的因子であることが判明した。

2.4 HTOをトレーサーとした非定常濃度流入源の流出濃度予測

2.4.1 緒言

2.3 では分散係数を求めるためではあったが、流入端において連続で一定な HTO が流入する場合を取扱った。しかしながら、実際の自然環境のもとでは不連続で一定ではない汚染水質が流入する場合がほとんどであり、それらの流出濃度を知ることが重要であると考えられる。本節では前節の論議に基づいて、このような不活性物質の汚染の予測に拡散式を適用し、一定連続流入条件ではない、より実際の境界条件のもとでの議論を展開する。

2.4.2 流出濃度予測のための差分解析

流入濃度が矩形波の場合については解析解が得られているが、より複雑な流入濃度源では一般的な解析解は得られない。そこで本節ではCrank-Nicolson による差分表示³⁷⁾を用いて、一般的な流入濃度源についても適用可能な差分解を求めた。差分解析の場合、格子間隔の取り方による解の安定性が問題になるが、陰解法を用いた本方法では無条件に解が安定であることは証明³⁸⁾されており、また次の範囲で格子間隔を変えても結果には実用上の変化がなかった。

$$0.005 \leq \Delta \tau \leq 0.04$$

$$0.002 \leq \Delta z \leq 0.02$$

$$\text{ここで} \quad \Delta \tau = V \cdot \Delta t / L$$

$$\Delta z = \Delta x / L$$

差分解析法の基礎式には(2-3)式に $z=x/L$ 、 $\tau=Vt/L$ および(2-7)式を代入して無次元化した次式を用いた。

$$\frac{\partial w}{\partial \tau} = \frac{1}{4Pe} \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} - \frac{\partial w}{\partial z} \quad (2-22)$$

ここで $w=C/C_0$ である。

(2-22)式を差分表示したものは(2-23)式で表される。

$$\begin{aligned} \frac{w_m^{k+1} - w_m^k}{\Delta \tau} &= \frac{1}{8Pe\Delta z^2} (w_{m+1}^{k+1} - 2w_m^{k+1} + w_{m-1}^{k+1} + w_{m+1}^k - 2w_m^k + w_{m-1}^k) \\ &\quad - \frac{1}{4\Delta z} (w_{m+1}^{k+1} - w_{m-1}^{k+1} + w_{m+1}^k - w_{m-1}^k) \end{aligned} \quad (2-23)$$

(2-23)式を未知数である $k+1$ 時間ステップについて整理すると(2-24)式を得る。

$$-A_1 w_{m-1}^{k+1} + B_1 w_m^{k+1} - A_2 w_m^{k+1} = A_1 w_m^k + B_2 w_m^k + A_2 w_{m+1}^k \quad (2-24)$$

($m=3, 4, \dots, M-1$)

ここで m は流れ軸方向の距離 z ($0 \leq z \leq 1$) を M 個の格子に分割した時の格子点を意味する。また

$$A_1 = \frac{1}{8Pe\Delta z^2} - \frac{1}{4\Delta z} \quad A_2 = \frac{1}{8Pe\Delta z^2} + \frac{1}{4\Delta z}$$

$$B_1 = \frac{1}{\Delta \tau} + \frac{1}{4Pe\Delta z^2} \quad B_2 = \frac{1}{\Delta \tau} - \frac{1}{4Pe\Delta z^2}$$

いま、流下距離が十分長く、流出端に溶質が流達していない場合を想定すれば、 $m=M+1$ の流出端において次の関係が成立する。

$$w_{M+1}^{k+1} = w_M^{k+1} = 0 \quad (2-25)$$

したがって、格子点 $m=M$ においては(2-24)式から(2-26)式が成立する。

$$B_1 w_M^{k+1} - A_2 w_{M-1}^{k+1} = A_1 w_M^k + B_2 w_M^k + A_2 w_{M+1}^k$$

(2-26)

一方、流入端 $m=1$ での境界条件として、任意の流入濃度波形 h^{k+1} を考慮すれば、 $m=2$ の格子点では(2-24)式から次式を得る。

$$-A_1 w_{\frac{1}{2}}^{k+1} + B_1 w_1^{k+1} = A_1 w_{\frac{1}{2}}^k + B_2 w_{\frac{1}{2}}^k + A_2 (h_{M-1}^{k+1} + h_M^k)$$

(2-27)

結局、(2-24)、(2-26) および(2-27)式を $m=2$ から M について書き下せば $M-1$ 個の未知数を含んだ $M-1$ 個の方程式が得られ、流れ軸方向の媒質間隙水中に

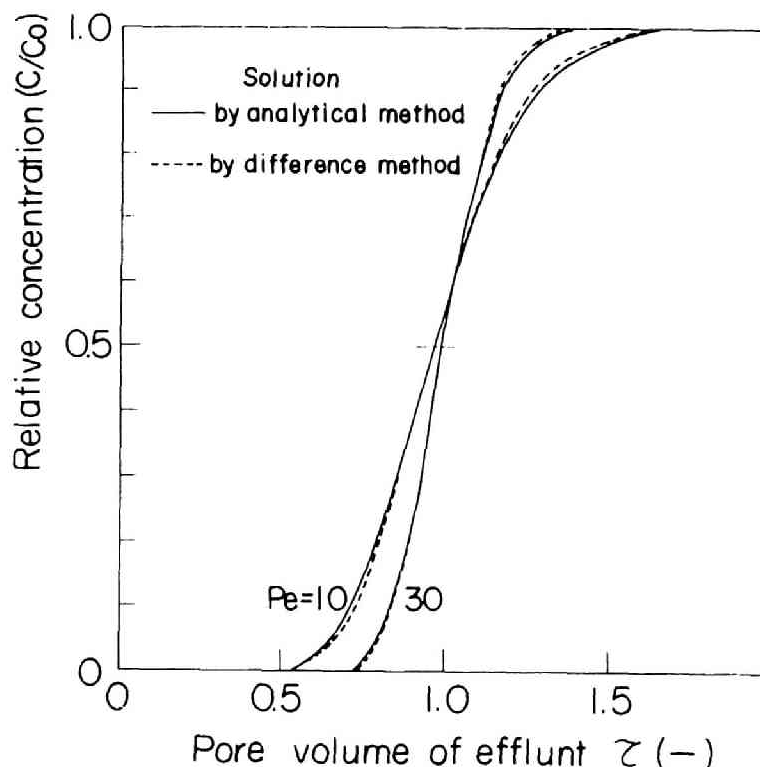


Fig. 2-12 The comparison of the solutions for Lapidus' equation by analytical method and difference one.

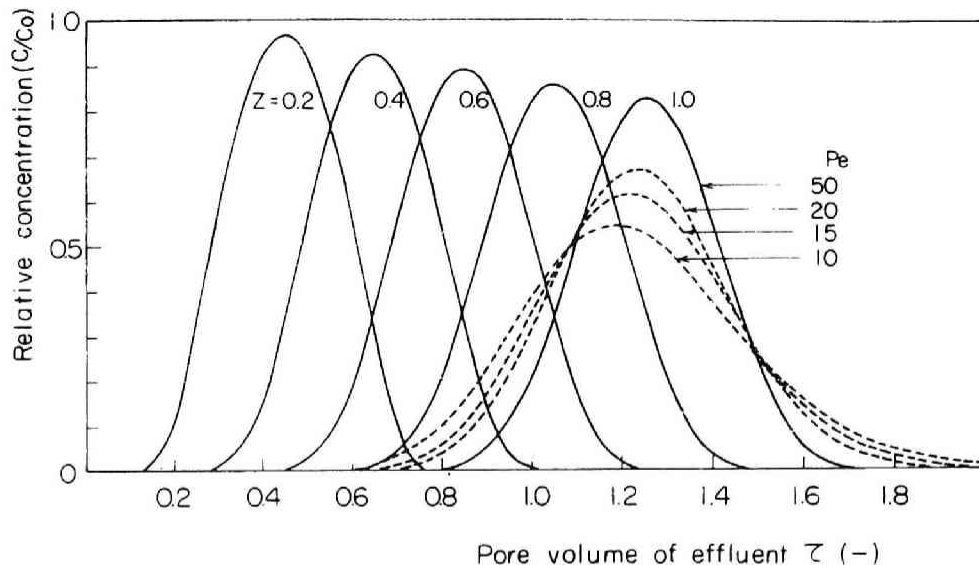


Fig. 2-13 Breakthrough curves calculated using the finite difference approximation with the boundary condition of the sine curve inflow.

おける無次元化された濃度分布 $w(z, k+1)$ が求められる。

以上に述べた差分法を(2-4)式を導いた初期、境界条件のもとで適用し、(2-4)式の解析解と比較した結果をFig. 2-12 に示す。これによれば、 Pe 数が10および30のどちらの場合も差分解と解析解との間には大きな差異はなく、差分解を任意の境界条件下で用いても実用的には問題がないと考えられる。

いま、非定常な流入濃度源の流出濃度予測の1例として、次のような正弦波状流入源の破過曲線を、(2-22)式を基礎式とする差分法により求めた結果をFig. 2-13 に示す。

初期条件	$w = 0$	$0 \leq z \leq 1$	$\tau = 0$
境界条件	$w = \sin(2\pi\tau)$	$z = 0$	$0 \leq \tau \leq 0.5$
	$w = 0$	$z = 1$	$0.5 < \tau$
	$\partial w / \partial z _{z=1} = 0$		$0 \leq \tau$

これによれば、流下距離が長くなるほど溶質濃度は媒質内で分散され、流出液のピーク高さは低くなる。また、同一流下距離($z=1$)では多孔性媒体に特有な値である Pe 数が小さくなるにつれて(2-22)式の右辺第1項による分散の影響が著しくなり、流出破過曲線がより平坦化されるという予想された安定な解が得られた。

2.4.3 HTO非定常濃度流入源の流出濃度予測

2.4.3.1 実験方法

任意の流入濃度源に対する流出濃度を差分法により予測するためには、Input データとしての流入濃度が時系列的に必要となる。そこで本実験においては一定量の既知溶液濃度のHTOを矩形波状に単一、もしくは蒸留水と交互に多孔性媒質の上層液として挿入することにより非定常濃度源

とし、その流出濃度応答を検討した。

流出液はその 0.5 cm^3 を採取して 2.3.2.2 で述べた方法で濃度を測定した。また、使用した原液の HTO 濃度はほぼ $1 \times 10^{-2} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ に調整した。充填材としては粒径 1 mm のガラスビーズを用い、それをカラム内間隙水量が 50 cm^3 になるように長さ 40 cm に充填したものを使用した。また間隙内平均流速 $1 \times 10^{-2} \text{ cm}/\text{sec}$ に統一して行った。この条件で分散のパラメータとなる Pe 数を前節に述べた方法により求めた結果は 90 であり、以下の流入濃度境界条件における差分解析にはすべてこの値を用いた。

2.4.3.2 実験結果および考察

1) 単一矩形波流入源の破過曲線

カラム間隙水量 (50 cm^3) に対してそれぞれ 0.1, 0.3 および 0.5 の割合で単一の矩形波源として原液を流入させ、蒸留水により流出させた破過曲線を差分解法の結果と併せて Fig. 2-14 に示す。この図によれば、どの割合の流入量もそれらの破過曲線の立ち上がりは 0.8τ 付近であり、流出が完了する近辺では差分解に比べて実験値が少し平坦になっている。これは、多孔性媒体に HTO が付着水のような形で一部が残るか、もしくは媒質間隙水の一部が死空間となり、そこに拡散したものの流出が遅れるためと考えられる。しかしながら、その量はわずかであり、どの場合も差分解による予測値と矩形波流入源の流出濃度との適合性は良好である。

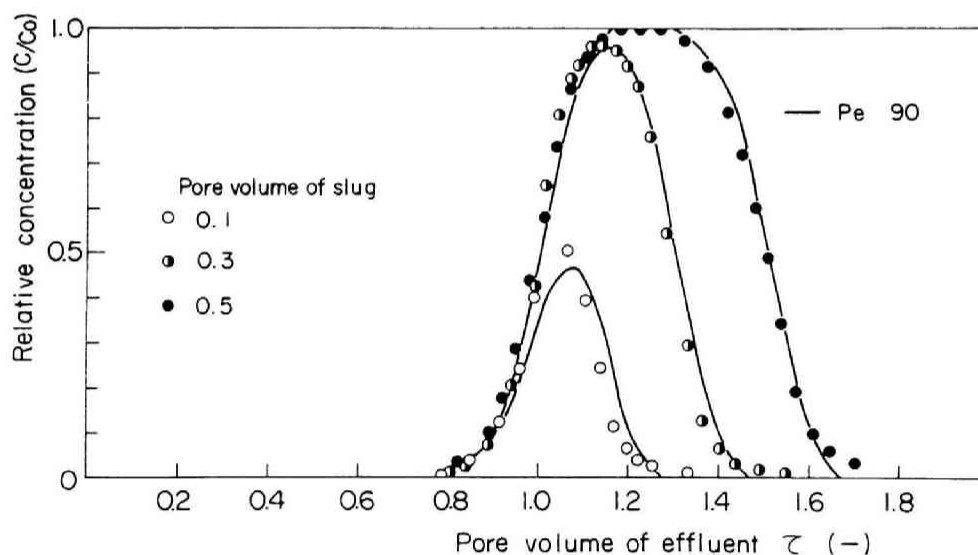


Fig. 2-14 The theoretical and experimental breakthrough curves with the boundary condition of pulse-wise inflow wave of the different pore volume.

2) 非定常矩形波流入源の破過曲線

Fig. 2-15 には 3 種類の異なる矩形波濃度液が連続に流入する場合の流出破過曲線を示す。このときの流入端での境界条件は次のとおりである。

$$\begin{aligned} C/C_0 &= 0.594 & 0 \leq \tau < 0.1 \\ C/C_0 &= 1.000 & 0.1 \leq \tau < 0.2 \end{aligned}$$

$$C/C_0 = 0.173 \quad 0.2 \leq \tau < 0.3$$

$$C/C_0 = 0 \quad 0.3 \leq \tau$$

この図によれば、異なる3種類の矩形波濃度液も、連続した場合は重ね合わされて単一の矩形波流入液が流出したような破過曲線になるが、この結果は差分解による流出曲線により合理的に予測されている。

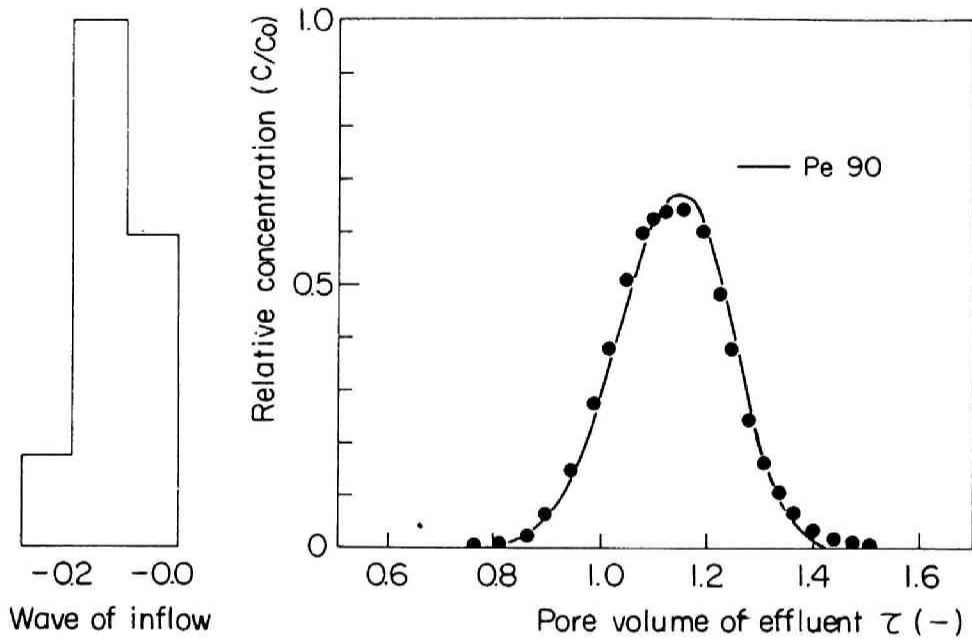


Fig. 2-15 The theoretical and experimental breakthrough curves with the boundary condition of the successive inflows of different concentration slugs.

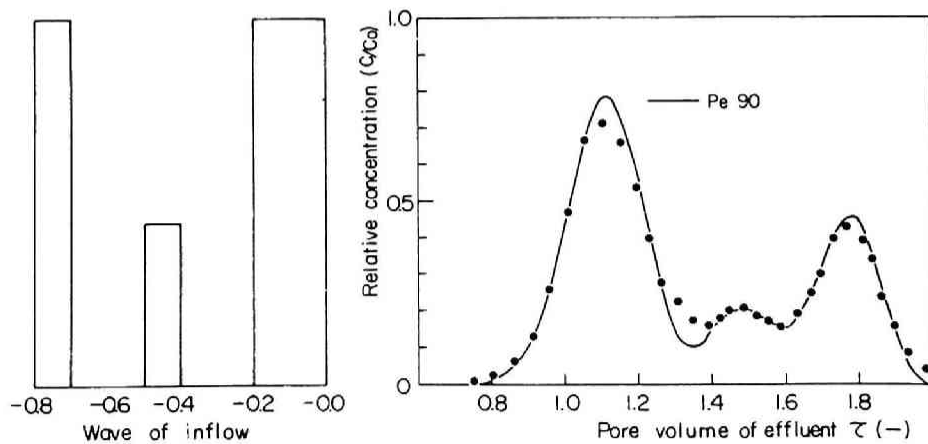


Fig. 2-16 The theoretical and experimental breakthrough curve with the boundary condition of the discontinuous inflow of three slugs.

3) 非定常不連続矩形波流入源の破過曲線

Fig. 2-16 の破過曲線の流入境界条件は次のとおりである。

$C/C_0=1.000$	$0 \leq \tau < 0.2$
$C/C_0=0.0$	$0.2 \leq \tau < 0.4$
$C/C_0=0.442$	$0.4 \leq \tau < 0.5$
$C/C_0=0.0$	$0.5 \leq \tau < 0.7$
$C/C_0=1.0$	$0.7 \leq \tau < 0.8$
$C/C_0=0.0$	$0.8 \leq \tau$

この結果によれば、第1段階の矩形波が流入したあとの破過曲線の形状が差分解と少し異なるが、これは $0.2 \leq \tau < 0.4$ における蒸留水が、その挿入時に第1段階の原液と媒質表層で少し混合された結果と考えられる。しかしながら、全般的には破過曲線と差分解との適合性はよく、定常濃度の流入源から求めた Pe 数を用いれば、非定常濃度の流入源に対する間隙水中濃度分布もしくは破過曲線を差分解により予測できることが検証された。

2.5 結 語

本章においては、土壌のような多孔性媒質内を汚染物質が流動する場合、物理的に分散もしくは拡散する現象を対象にして研究を行い、2.1では始めにこのような研究が地下水のトレーサーとして最適のものを探究するための一環として行われてきたことを概説した。2.2では、従来の研究における問題点、とくに実際の分散現象とこの物理量を表すパラメータとなるべき分散係数との関係を指摘し、分散現象と多孔性媒体の物理的因子との関係について検討する必要性を述べた。そして始めに同一現象に対して従来用いられている2つの境界条件の解から得られた分散係数の比較を行い、大きな相違のないことを明らかにした。

2.3では種々の物理的因子が分散係数に及ぼす影響を検討するために、始めに分散係数を求める実験方法について述べ、ついで間隙内平均流速(V)、充填材種、充填長(L)などを変えて分散係数(D)を求めた。その結果、分散係数は流速が小さくなれば分子拡散係数に近くなるが、 $10^{-4} \sim 10^{-1} \text{ cm/sec}$ の層流域では D は V にほぼ比例することが追認された。この結果は V が大きくなっても破過曲線の実際のフロント勾配が一定になる現象から誘導されることである。そこで分散係数により種々の充填材中の分散量を推定するためには同一流速で比較する必要性を述べた。さらに、本研究に用いた充填材では D/V 値が V および L に従属しない媒体固有のものであることを明らかにし、これを含む無次元数 Pe を用いれば、放物型の2階偏微分方程式により分散現象を定量的に論議できることを確認した。2.4では2.3の結論に基づき、ガラスビーズ充填材を用いて不連続、非定常な流入濃度源の場合につき連続定常濃度流入条件から求めた Pe 数を用いて差分解により流出濃度を予測し、その適合性を実証した。

参 考 文 献

- 1) 山本莊毅 : 水文学総論、共立出版、p.159 1972.
- 2) 半谷高久 : 汚染水質機構、共立出版、p.27 1973.
- 3) 環境庁土壤農薬課編 : 土壤汚染、白亜書房、p.18 1973.
- 4) Kaufman,W.J. and G.T.Orlob : An evaluation of ground-water tracer, Trans. Amer. Geophys. Union., Vol.37, p.297 1956.
- 5) Tamm, C.O. and T.Troedsson : A new method for the study of water movement in soil, Geol. Foren. i Stockholm Forh., Vol.79, p.581 1957.
- 6) Reynolds,E.R.C. : The percolation of rain water through soil demonstrated by fluorescent dyes, J.Soil Sci. Vol.17 ,p.127 1966.
- 7) Kunze,R.J. and D.Kirham : Deuterium and the self-diffusion coefficient of soil moisture, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Vol.25, p.9 1961.
- 8) Sadler,L.D.M., et al. : Miscible displacement of soluble salts in reclaiming a salted soil, Soil Sci., Vol.100, p.348 1965.
- 9) Merrit,W.F. : Routine measurements of groundwater velocity using ^{35}S , Health Physics, Vol.8, p.185 1962.
- 1 0) Degot,B., et al. : Two uses of bromine-82 in underground hydrodynamics, In Radioisotopes in Hydrology(IAEA), p.321, Vienna 1963.
- 1 1) Heemstra,R.J., et al. : Laboratory evaluations of nine water tracers, Nucleonics, Vol.19(1), p.92 1961.
- 1 2) Knutsson,G., et al. : Field and laboratory tests of cromium-51-EDTA and tritium water as a double tracer for ground water flow, In Radioisotopes in Hydrology(IAEA), p.347 Vienna 1963.
- 1 3) Lacey W.J. and W. de Laguna : Method of preparing radioactive cations for tracing groundwater, Science, Vol.124, p.402 1956.
- 1 4) Smith,D.B. and W.E.Clark : An investigation of the hydraulics of an underground pool with iodine-131, In Radioisotopes in Hydrology(IAEA), p.77, Vienna 1963.
- 1 5) Nielsen,D.R. and J.W.Biggar : Radioisotopes and labelled salts in soil-water movement, In Soil moisture and irrigation studies(IAEA), p.61, Vienna 1967.
- 1 6) Kaufman,W.J. : Tritium as a ground-water tracer, Trans. Amer. Soc. Civil Engrs., Vol.126, p.436 1961.
- 1 7) Harpaz,Y., S.Mandel, J.R.Gat and A.Nir : The place of isotope methods in groundwater research, Tritum in the physical and biological sciences, Vol.1, p.175, IAEA 1963.
- 1 8) Slichter,C.S. : The rate of movement of underground waters, Water supply and irrigation, Paper No.140, Series 0, USOI, U.S.Geol. Survey, Wash.D.C., 1904.
- 1 9) Berg,W.A. and G.W.Tomas : Anion elution patterns from soils and soil clay, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., p.348 1959.

- 2 0) Lapidus, L. and N.R. Amundson : Mathematics of adsorption in beds, J. Phys. Chem., Vol.56, p.984 1952.
- 2 1) Scheidegger, A.E. : Statistical hydrodynamics in porous media, J. Appl. Phys., Vol.25, p.997 1954.
- 2 2) Beran, M.J. : Dispersion of soluble matter in slowly moving fluids, Unpublished Ph.D. Thesis, Harvard Univ., Cambridge, Mass., 1955.
- 2 3) Day, P.R. : Dispersion of a moving salt-water boundary advancing through saturated sand, Trans. Am. Geophys. Union, Vol.37, p.595 1956.
- 2 4) Danckwerts, P.V. : Continuous flow systems, Distribution of residence times, Chem. Eng. Sci., Vol.2, p.1 1953.
- 2 5) Brenner, H. : The diffusion model of longitudinal mixing beds of finite length, Chem. Eng. Sci., Vol.17, p.229 1962.
- 2 6) Davidson, J.M., C.K. Rieck and P.W. Santelmann : Influence of water flux and porous material on the movement of selected herbicides, Soil Sci. Soc. Am. Proc., Vol.32, p.629 1968.
- 2 7) Scheidegger, A.E. : The physics of flow through porous media, Oxford Univ. Press 1960.
- 2 8) 金丸昭治、三島隆明 : 山腹斜面からの雨水流出機構について、土木学会第27回年次学術講演会講演概要集II、p.383 1972.
- 2 9) Carslaw, H.S. and J.C. Jaeger : Conduction of heat in solids, Oxford Univ. Press, p.482 1959.
- 3 0) Gardner, W.R. : Movement of nitrogen in soil, Soil Nitrogen, Amer. Soc. Agron. Monograph, Vol.10, p.550 1965.
- 3 1) 八幡敏雄、田淵俊雄、中野政詩 : 土壌物理実験、東京大学出版会、p.98 1970.
- 3 2) ペーペ・クリメントフ、ゲ・ペ・プイハチエフ : 地下水の力学、ラティス刊、p.21 1968.
- 3 3) 福井正美、桂山幸典 : 多孔性媒質中の流れ軸方向の分散現象に対する拡散式の適用について、土木学会第27回年次学術講演会講演概要集(II)、p.695 1972.
- 3 4) Fukui, M. and K. Katsurayama : Fundamental study on longitudinal dispersion of tritiated water through saturated porous media, Health Phys. Vol.28 p.717 1975.
- 3 5) 福井正美、桂山幸典 : 飽和多孔性媒質内における分子の拡散および分散現象に関する研究、土木学会論文報告集、第246号、p.73 1976.
- 3 6) Rifai, M.N.E., W.J. Kaufman and D.K. Todd : Dispersion phenomena in laminar flow through porous media, Univ. of California (Barkerlry), Div. of Civ. Enging. Sani. Enging. Res. Lab. Rept.3, 1956.
- 3 7) Lee, S.P. : Quasilinearization and invariant imbedding, Academic Press, p.52 1968.
- 3 8) G. D. スミス : 偏微分方程式の解法、サイエンス社、p.68 1971.

第3章 底質土層における長寿命放射性核種の拡散・沈着に関する研究

3.1 概 説

一般的に廃棄物の環境への放出をゼロにすることは不可能であるため、放射性廃棄物についても環境中への放出を可能な限り低く制御しなければならない。また、大気中に放出された放射性核種でも希ガス状のものを除いては、最終的に水文循環により地圏もしくは水圏に移行する。このように放射性核種が移動する環境は本来独立した系ではなく相互に関連したものであるが、第1章に述べたように、本章ではその中のサブシステムの1つとして底質土を対象にし、放射性核種の挙動に関する基礎的な現象を扱う。沿岸海洋や湖沼へ放射性廃液が放出された場合、それらの区域の底質土は放射性核種を濃縮し、底生息魚や貝類が汚染される。また、深海への放射性廃棄物の海洋処分もしくは海洋底処分に際しても海水中に漏洩した放射性核種は底質土に吸着・保持される。さらに、河川などの陸水が灌漑用水として圃場に流入した場合、土壌を経由して農作物が放射性核種を蓄積する。以上のように、底質土の放射能汚染に関する研究は、放出放射能の人体に及ぼす被曝線量評価という観点から不可欠の問題である。従来、人間の摂取する食物中の放射能測定に関しては多くの調査¹⁾²⁾、研究が行われている。しかしながら、フードチェーンの一環としての底質土汚染に関する研究は少なく³⁾、さらに汚染機構の研究やその定量的研究は極めて不十分である。海洋においても深海の底質土層表面近辺における流速は数cm/secと遅く、底質土の物理的な混合は主としてベントスにより行われ、水深の浅い沿岸海洋の底土は主として潮汐や湾流により混合される。このような混合域での放射性核種の吸着現象はバッチ法のような実験的手法を用いれば定性、定量的論議は比較的簡単に行うことが可能である。しかしながらこの領域以深における汚染の進行に関する現象は、それが主として分子拡散を基本とした放射性核種と底質との反応に基づく遅々としたものであるため、室内実験を設定する条件の困難さから、底質内拡散実験は殆どなされていない。そこで、本章では3.2において、底質土のような多孔性媒質とみなされる層への放射性物質の分子拡散現象を検討するために、媒体と反応を伴わずに拡散するトレーサーとして知られているHTOや³⁶Cl(Cl⁻)を用いて、種々の多孔性媒質内における拡散係数を求め、媒体の物理的特性との関連を検討する。3.3では3.2で得たこの拡散係数を用いて、次に吸着を伴う場合の媒質内における拡散係数を求め、底質汚染に関する定量的な論議を進める。

3.2 グラスビーズおよび底質土層内における非吸着性物質の有効拡散係数

3.2.1 緒 言

粘土鉱物や土壌中におけるイオンもしくは分子の拡散現象に関する研究は肥料施用の効果や植物根系へのイオン吸収などを検討する目的で土壌学の分野で行われてきた⁴⁾⁵⁾⁶⁾が、放射性廃棄物処分に際しても固化体からの放射性核種の漏出などに関する安全性を検討する一環として行われている⁷⁾⁸⁾。

分子拡散現象は一般的に着目した元素がその同位元素が存在する系内で相互に拡散する自己拡散(Self diffusion)と、同位元素が存在しない系内を一方向に拡散する会合拡散(Counter diffu-

sion)とに分類される⁹⁾¹⁰⁾が、湖沼底質や海底砂層内における放射性核種の拡散は後者に属している。液中における無限希釈のイオンの拡散係数をTable 3-1¹¹⁾に示すが、これによれば H^+ と OH^- を除いては $1 \sim 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ である。同じイオンを比較した場合、土壌中の自己拡散係数は会合拡散係数よりも数倍大きい¹²⁾。これは自己拡散の場合、土壌溶液中および土壌粒子表面におけるイオンの交換性が大きいためである。このような拡散係数には間隙水中でのイオンの拡散以外に土壌構造(Tortuosity)、間隙率などの物理的特性およびイオンの吸着に関連する土壌の物理化学的特性に基づく因子が含まれている。そこで、底質を含めた土壌水中では捕促効果などにより単なる液中での拡散係数よりも小さいと考えられる係数(以下、見かけの拡散係数と記す)を求めるまえに本節では見かけの拡散係数の特殊な場合として土壌などの媒体と物理化学的な反応が生じない多孔性媒質間隙水中での拡散係数(D_p)を求め、媒体の物理的特性の影響を検討する。ここで $D_p \cdot p$ としたものは有効拡散係数(D_e)と呼ばれている。このような吸着反応を伴わない飽和多孔性媒質中におけるイオンもしくは分子の拡散現象については、コンクリート、モルタルおよび高分子樹脂のような固化体を用いた研究⁸⁾はあるが、土壌のような非固化体を用いたものおよびその測定に関する研究は少ない。セメントペースト、モルタルおよびポリマーゲル中のHTOの有効拡散係数としては、材質中の含水量によっても異なるがそれぞれ、 $(1 \sim 2) \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、 $(1 \sim 12) \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ および $(0.8 \sim 1.5) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ として得られている¹³⁾。3.2.2ではこのような多孔性媒質中における有効拡散係数の測定方法について述べる。

Table 3-1 The molecular diffusion coefficients(D_m) of ions in solution.

Cations	Molecular diffusion coefficient	Anions	Molecular diffusion coefficient
Cd^{2+}	0.72	Br^-	2.08
Cs^+	2.11	BrO_3^-	1.44
Cu^{2+}	0.72	SO_4^{2-}	1.08
H^+	9.34	Cl^-	2.03
K^+	1.98	I^-	2.05
Li^+	1.04	IO_3^-	1.09
Na^+	1.35	NO_3^-	1.92
Zn^{2+}	0.72	OH^-	5.23

Unit : $\times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$

[Quoted from ref.(11)]

3.2.2 多孔性媒質内におけるイオンもしくは分子の有効拡散係数の測定法

多孔性媒質内の連続した間隙水中において拡散物質の濃度分布が存在するとき、その間隙水中の拡散物質はエントロピーが増加する方向すなわち高濃度域から低濃度域へと拡散する。そしてこの法則が単なる液中だけでなく、多孔性媒質内の液中においても成り立つことは実験的に検討されている。いま、微小時間 dt における、微小な断面積 dz 内の拡散物質の収支は次式で表される。

$$p \cdot dz \cdot dC = (F_z - F_{z+dz}) \cdot dt \quad (3-1)$$

ここで、 p : 拡散に有効な空隙率

z : 拡散方向の基準点からの距離(cm)

t : 拡散時間(sec)

F_z : 深さ z における固・液両相を含む媒質単位断面積あたりの拡散速度 $[-De \cdot \partial C / \partial z]$
(unit/cm²·sec)

De : 有効拡散係数(cm²/sec)

C : 拡散物質の間隙水中濃度(unit/cm³)

ここで De は拡散速度 F_z を上述したように定義した場合の比例定数であり、見かけ上は多孔性媒質液中での分子拡散係数 D_p と媒質の空隙率 p との積に等しい。(3-1)式は、その無限小近似から次式に変換されることはよく知られている。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{De}{p} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (3-2)$$

(3-2)式で表される多孔性媒質内の拡散物質に関する基礎式は、 $p=1$ すなわち多孔性媒体としての固体の占める割合がゼロになる時には、よく知られたFickの第2則と一致し、有効拡散係数は単なる水中の拡散係数と等しくなる。(3-2)式から空隙率 p が小さくなる場合 De/p が大きくなることから媒体の密なものほど拡散度が大きくなる印象を受けるが、 p が小さい媒体では得られる De は媒体の屈曲度の変化により p の変化以上に小さくなるため、そのような現象は生じない。すなわち、(3-2)式で表される De は媒体の屈曲度をも含めたものとして得られる。したがって、多孔性媒質内液中の拡散係数と考えられる De/p は単なる液中での分子拡散係数よりも小さい。

(3-2)式に対する解はFig.3-1に示したような拡散系において、一定濃度境界条件下では次式で表されることは周知のとおりである。

$$\frac{C(z,t)}{C_0} = \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{De t/p}}\right) \quad (3-3)$$

上式から De を求めるためには媒質内の液相濃度分布 $C(z,t)$ を知ることが必要であるが、これを上述したような条件で実験的に測定することは困難である。そこで 上層液を閉鎖系にした非定常境界

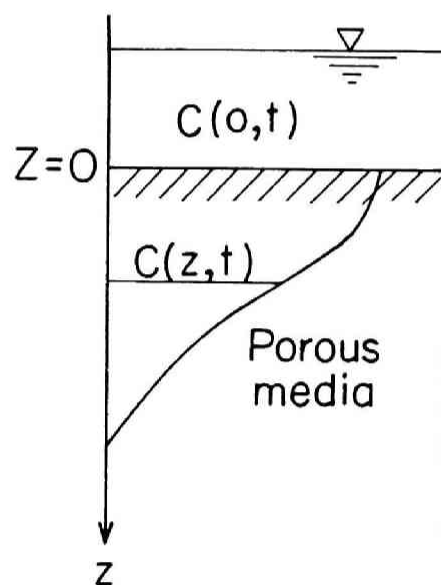


Fig. 3-1 Schematic diagram of the diffusion system.

条件を用い、その上層液中の拡散物質の濃度変化から De を求める方法¹³⁾が知られている。本節においてもこの方法を適用するので、つぎにその手法を概説する。はじめにFig. 3-1に示すような拡散カラムの上層液中に初期濃度が C_0 となるように拡散物質を添加する。このとき、 De が一定であれば下層の媒質内間隙水中における濃度は任意時間 t 、任意深さ z において次式で表される¹³⁾。

$$\frac{C(z,t)}{C_0} = \exp\left(-\frac{pz}{H} + \frac{pDe t}{H^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{De t/p}} + \frac{\sqrt{pDe t}}{H}\right) \quad (3-4)$$

ここで、 H は上層液の深さ(cm)を意味する。

(3-4)式において $z=0$ とした濃度 $C(t)$ は次式で示され、これは上層液濃度と一致する。

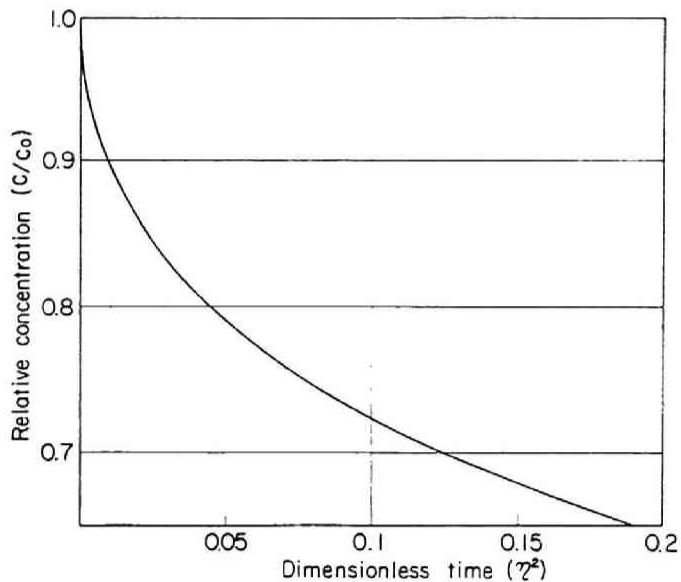
$$\frac{C(t)}{C_0} = \exp\left(\frac{pDe t}{H^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\sqrt{pDe t}}{H}\right) \quad (3-5)$$

(3-6)式で表される無次元時間パラメータ η を用いると、(3-5)式は(3-7)式に変換される。

$$\eta = \sqrt{pDe t}/H \quad (3-6)$$

$$\frac{C(\eta)}{C_0} = \exp(\eta^2) \operatorname{erfc}(\eta) \quad (3-7)$$

(3-7)式を η^2 に関して図示した結果をFig.3-2に掲げる。有効拡散係数は拡散物質添加後の任意時間 t で得られた濃度変化率 $C(t)/C_0$ に対応する無次元時間 η^2 をFig.3-2から求め、あらかじめ測定可能な p および H を用いれば(3-6)式の変換形である次式から算出できる。



$$De = \eta^2 H^2 / p \cdot t$$

(3-8)

Fig. 3-2 Relative concentration of inert substances in overlying solution.

3.2.3 実験方法

3.2.3.1 実験材料および拡散実験装置

実験に用いた多孔性媒体としてはつぎの7種類である。

ガラスビーズ3種類 (平均粒子径 0.1, 0.6 および1.0mm)

豊浦標準砂 (平均粒子径 0.223mm)

底質土3種類 (原子炉実験所内今池底質土、坊主池底質土および圃場底質土)

これらの充填材を用いた拡散装置図を Fig.3-3 に掲げる。

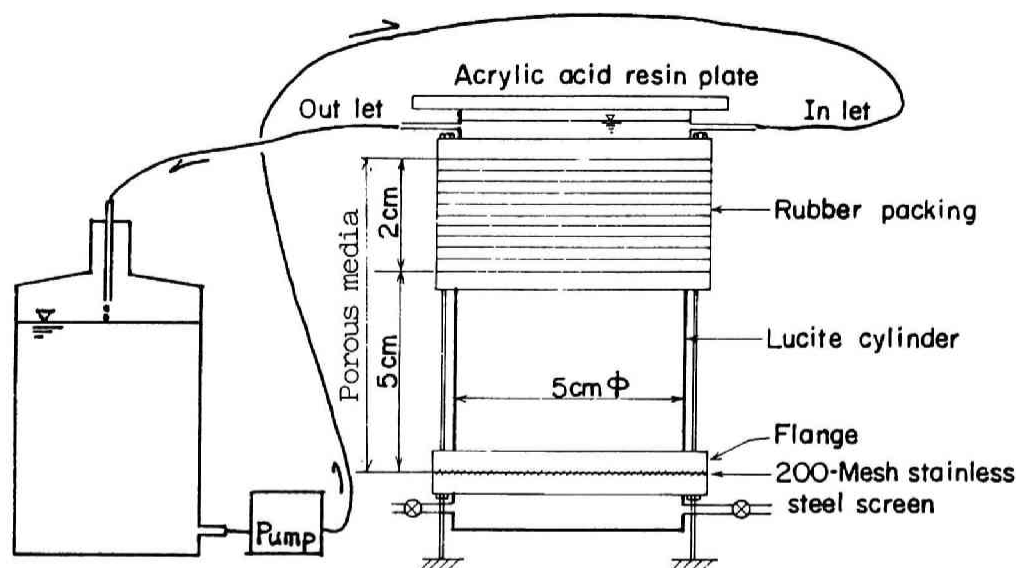


Fig. 3-3 Schematic diagram of the diffusion experimental set up.

装置本体は内径 5 cm のゴムパッキングを重ねた層の上下部に同径の塩化ビニール製フランジ管を接合させボルトで締めつけたカラムから成っている。下部フランジ管の底には 200メッシュのステンレス製金網を取付け、これを充填材の支持底とした。ゴムパッキングは 1 枚が 2 mm 強の厚さであり、これを 10 枚重ねて締めつけた状態では 2 cm の層になる。多孔性媒質はこの 2 cm の層とその下部の塩化ビニール管 5 cm の計 7 cm である。充填材上部の上層液は別の貯留槽（100 もしくは 250 cm³ 用ポリエチレン製容器）との間に設置したチューブ（内径 1 mm φ タイゴンチューブ）式ローラーポンプにより循環されており、攪拌操作を兼ねている。また、この装置の最上部にはシリコングリスによりアクリル板を接着させ、拡散期間中の液の蒸発を防止した。

3. 2. 3. 2 拡散実験法

（3-8）式から有効拡散係数を求める場合には充填材の空隙率をあらかじめ測定しておく必要があることは前述した。そこで充填材がガラスビーズのばあいには 拡散カラム内に入れた蒸留水中へ 7 cm の層を形成するように充填材を投入し、それが排除した水量から空隙率を求めた。豊浦細砂や池底質土については一連の拡散実験が終了したあとで装置を解体し、ゴムパッキング部の充填材中の水を乾燥する方法により空隙率を測定した。試料の充填に際してはガラスビーズでは問題はないが、豊浦砂のばあい水洗したものを用いても上層液が少し濁り、間隙水も同様のことが考えられるので、蒸留水を通水してから実験を行った。池底質土や圃場土ではとくにこのような濁りが著しく、また充填後も沈降により微粒子の薄層が表層に形成される。そこで表面を自然乾燥させて収縮した薄層を除去したのち再び湛水させ、暗冷所に 30 日間ほど放置してから実験を行った。このような充填材の表層には循環水の乱れによる分散の影響を防止するためにろ紙を敷いた。ろ紙の孔径は 100~200 μm と大きいことによる水分子もしくはイオンの拡散速度に及ぼす影響は考えられない。溶液の循環速度は 1 時間につき 1 上層液量 (100 cm³/hr) 程度である。濃度はこの循環水

により混合されている貯留槽から一連の実験期間中に数回、 $0.2\text{cm}^3/\text{回}$ の比率で採水して測定した。したがって、その実行が困難である充填材間隙水の採取は行っていないし、非定常法を用いたこの実験ではその必要もない。実験は $22\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ の室温下で行ったので用いた循環水の温度も一定であり、得られる拡散係数の温度依存性は無視できるものと考えられる。

3.2.3.3 拡散物質および濃度測定法

拡散実験のトレーサにはほとんど水分子と類似した挙動を示し、媒体との反応が無視できると考えられている HTO ($\text{pH}\approx 6.5$) を主として用いたが、3.3以下で論議する吸着反応を伴う放射性核種（主としてイオン状）の拡散挙動研究ではイオン状の拡散物質の De が必要になるため、イオン状でも媒体との反応が小さいとされている Cl^- (NaCl , $0.01\sim 1\text{ meq/cm}^3$) を ^{36}Cl でラベルして用いた。 HTO および ^{36}Cl の初期上層液濃度は $4\times 10^{-2}\text{ }\mu\text{Ci/cm}^3$ および $2\times 10^{-2}\text{ }\mu\text{Ci/cm}^3$ である。 HTO はその 0.2cm^3 を 10cm^3 のシンチレータに混合し、液体シンチレーションカウンターにより測定した。 ^{36}Cl はサンプル 0.2 cm^3 を乾燥してガスフローカウンターで10分間測定した。このとき、 ^{36}Cl は担体として共存する Na イオンにより Na^{36}Cl として乾固されている。以上のようにして上層液濃度変化率 C/C_0 が算出される。

3.2.4 実験結果および考察

Table 3-2 には前述した方法で求めた試料充填後の空隙率を示す。球形粒子であるガラスビーズでは、その径が 1 mm 以下のばあい空隙率の大きさには変化がない。本来、等しい球形の充填材では粒子の配列が同じであれば空隙率の大きさは変わらない¹⁴⁾。比較的均一な粒径であるとみなされている豊浦標準砂では、その平均径は 0.223 mm であったが、 $0.2\sim 0.5\text{ mm}$ の範囲に粒径が分布しているため充填状態が密になり、ガラスビーズ充填材よりも空隙率が小さくなっている。圃場土の空隙率が大きいのは粒径が小さく、シルト状の土壌であり圧密の進行も遅いためと考えられる。

Table 3-2 The porosity of packed materials.

Packed materials	Porosity	Packed materials	Porosity
0.1 mm glass beads	0.47	Toyoura fine sand	0.42
0.6 mm glass beads	0.47	Ima pond substratum	0.40
1.0 mm glass bead	0.47	Bozu pond substratum	0.41
		Rice field soil	0.50

3.2.4.1 グラスビーズ充填材中における HTO の有効拡散係数

上層液は拡散期間中解析条件にしたがって、均一に混合しておく必要があることは前述したが、はじめに液を循環せずにスターラーを用いて混合した場合の攪拌操作が有効拡散係数に及ぼす影響を検討した。

Table 3-3 The effect of agitation on the effective diffusion coefficient(De) in 1 mm glass beads tamping.

Agitation condition	Intermittently	40 rpm	80 rpm
Effective diffusion coefficient, $De(\text{cm}^2/\text{sec})$	2.2×10^{-5}	5.4×10^{-4}	2.0×10^{-3}

Tracer : HTO

Table 3-3 には 1 mm 径ガラスビーズ充填材中での HTO の有効拡散係数を掲げる。これによれば攪拌数が多くなるにつれて De 値も大きくなっている。したがって、前述したような循環方式¹⁵⁾ は池底質土や圃場土にたいしスターラーの攪拌による巻き上げを起こさないだけではなく、層流状態で循環することにより De 値そのものへの影響を少なくすることが可能となる。

Fig. 3-4 には一連の拡散実験を数回行い、得られた濃度変化率に対応する無次元時間パラメーター η^2 にたいして算出された De を 0.1, 0.6 および 1 mm 径のガラスビーズ充填材について掲げる。また、各充填材ごとの平均値を Table 3-4 に示す。

Fig. 3-4 の結果によれば、どの充填材についても各拡散時間ごとに得られる De 値の変動は 2 倍以内であることから用いたモデルの妥当性が検証された。

Table 3-4 によれば、空隙率がほぼ同じである 0.1~1 mm 径の充填材では粒径の大きいものほど De 値が大きくなる傾向が認められる。これは、同量の充填容積にたいしては粒径の小さい充填材のほうが間隙水との接触面積が大きいことから HTO 分子との衝突確率が大きく、したがって拡散に際して充填材の阻止能が大きくなる妥当な結果と考えられる。

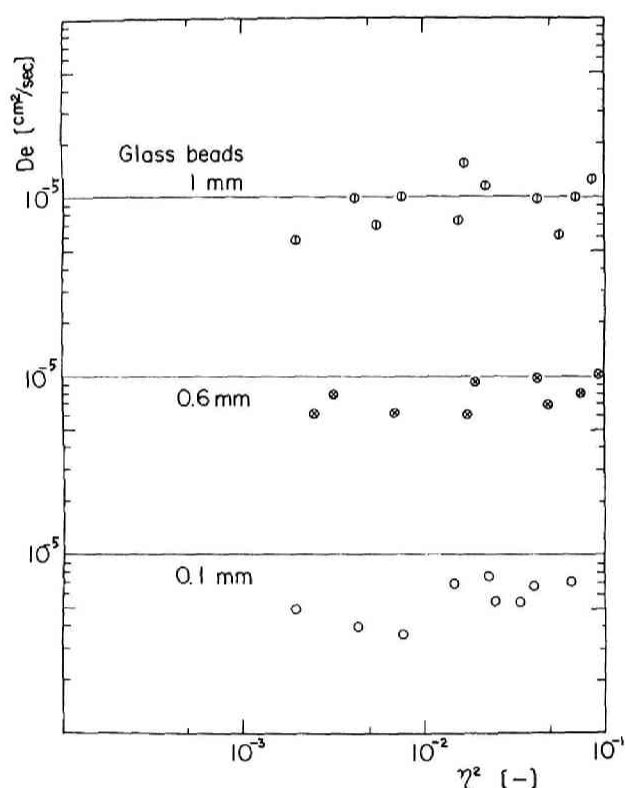


Fig. 3-4 Effective diffusion coefficients of HTO in 0.1, 0.6 and 1.0 mm glass beads tamplings obtained for sampling times, η^2 .

Table 3-4 The effective diffusion coefficients of HTO
in some grain size tappings of glass bead.

Grain size of glass beads(mm)	0.1	0.6	1.0
Effective diffusion coefficient, (cm ² /sec)	5.7	7.8	9.5
	(×10 ⁻⁶)		

3.2.4.2 豊浦砂層内におけるHTOおよびCl⁻の有効拡散係数

Fig. 3-5 には豊浦砂層内におけるHTOおよびCl⁻の無次元時間パラメータ η^2 に対応する有効拡散係数を掲げる。また、Table 3-5 には各 η^2 にたいする平均値を示す。得られた結果はCl⁻では上層液と間隙水とを同じ担体濃度にした場合の結果であり、HTOでは上・下層液ともに蒸留水を用いている。平均粒径 0.223mmの豊浦砂層内におけるDe値は粒径 0.1 mm グラスビーズ材中の値(5.7×10⁻⁶ cm²/sec)よりも少し小さくて4.9×10⁻⁶ cm²/secである。これは砂粒子の形状が グラスビーズよりも複雑であり、砂層内における拡散に有効な空隙の屈曲度が理想的な球形の充填材に比べて大きいためと考えられる。また、Fig. 3-5 およびTable 3-5 によればNaCl濃度が 10, 100 および 1000 $\mu\text{eq}/\text{cm}^3$ と大きくなるにつれて ³⁶ClのDe値も 0.94×10⁻⁶, 1.3×10⁻⁶および 5.9×10⁻⁶ cm²/secと大きくなるが、

前2者についてはその傾向の程度が小さい。従って、この2つの低濃度NaCl溶液にたいして得られたDeの平均値 1×10⁻⁶ cm²/secを豊浦砂層内における有効拡散係数の代表値とし、3.3以下での見かけの拡散係数を求めるために必要となるパラメータとして用いることとする。Fig. 3-5 でも Fig. 3-4 と同様に得られるDe値の変動は小さく、多孔性媒質内においても拡散フラックスが濃度勾配に比例するとして定義された比例定数Deが一定とみなせる。したがって、多孔性媒質内での拡散現象にも単なる水中での拡散現象に対して用いられているFickの法則を適用できることが判る。

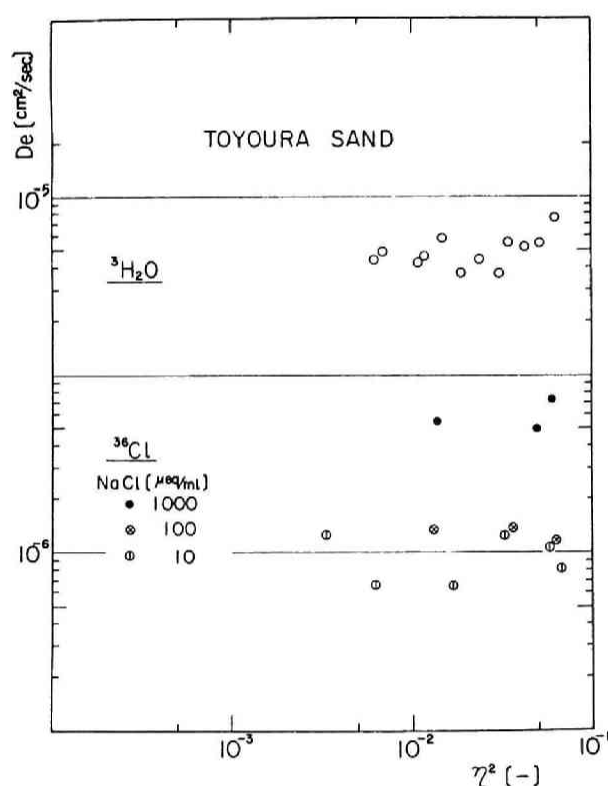


Fig. 3-5 Effective diffusion coefficients of HTO and ³⁶Cl in Toyoura sand obtained for sampling times, η^2 .

Table 3-5 The effective diffusion coefficients of HTO and ^{36}Cl in Toyoura sand.

Tracer Substances	HTO	NaCl(^{36}Cl)		
		10 $\mu\text{eq/ml}$	100 $\mu\text{eq/ml}$	1000 $\mu\text{eq/ml}$
Effective diffusion coefficient, D_e ($\times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$)	4.9	0.94	1.3	5.9

3. 2. 4. 3 池底質土および圃場土層内における H T O の有効拡散係数

Table 3-6 The effective diffusion coefficients of HTO in several soil substratums.

Soil	Ima pond substratum	Bozu pond substratum	Rice field soil
Effective diffusion coefficient, D_e ($\times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$)	1.2	1.8	5.5

Table 3-6 には今池底質土、坊主池底質土および圃場土層内における H T O の D_e の平均値を示す。これらの土壌はいずれも粘土、シルトおよび砂の混合物であるが組成分類では池底質土はシルト質砂壤土、圃場土は粘土・シルト質埴土¹⁶⁾に属する。埴土は壤土よりも細土が多い。しかし Table 3-6 をみれば圃場土層内における D_e 値が最大であった。これは細土が多なくても、シルト状で拡散に有効な空隙が大きくて圧密が進行してい

ない連続性の良い土壌では屈曲度が小さいためと考えられる。いま、拡散成分がガス状である場合と同様に、単なる液中での拡散係数(D_m)に対する多孔性媒質中での拡散係数(D_p)の比率を diffusivity ϕ として(3-9)式に示される関係式で定義したものを Table 3-7 に示す。

$$D_p/D_m = \phi$$

$$(3-9)$$

Table 3-7 The diffusivity values(D_p/D_m) of HTO in various packed materials.

Tamping	Diffusivity $\phi (=D_p/D_m)$
0.1 mm glass beads	0.55
0.6 mm glass beads	0.79
1.0 mm glass beads	0.94
Toyouura fine sand	0.55
Ima pond substratum	0.14
Bozu pond substratum	0.20
Rice field soil	0.52

$$(D_m=2.14 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec})$$

Table 3-7 によれば、ガラスビーズ、砂および底質土などの異なる多孔性媒質中における H T O の易動性がこのパラメータ- ϕ により相対的ではあるが定量的に表されていることが判る。とくに実際のフィールドから採取された今池および坊主池底質中での ϕ が小さいことは、土粒子分布の均等度が溶質拡散の易動性に及ぼす影響の大きいことが推定される。

3.3 底質砂層内における放射性核種の挙動

3.3.1 緒言

陸水圏での計画的な放射性核種の放出による底質土汚染については、わが国では勿論のこと原子力発電所の内陸立地例が多い諸外国においても具体的な報告例は少なく、未だ平常時の定常運転に伴う放射能放出により人体への影響が現れるほどの被害も報告されていない。放射性核種の土壌汚染については、主として核爆発実験によるストロンチウムやセシウムなどのフォールアウトの土壌植物系における移行という観点から研究が行われてきた¹⁷⁾。他方、1960年代からわが国の高度成長経済の副産物として産業活動、都市化の著しい進展などに伴い環境汚染が激化しはじめ、大気汚染や水質汚濁現象が広がりはじめた。このような現象の解明に際して、特に土壌汚染については前述したフォールアウトの研究が視点を広げて用いられ、無機微量成分の土壌や水稻系における挙動研究の手段として放射性同位元素トレーサ法が利用されてきた¹⁸⁾。このような重金属による土壌汚染の問題は、わが国では明治11年に渡良瀬川流域においてすでに発生しており、それから100年後の現在においてようやく社会問題となっている現状を考えれば、放射性物質による陸水圏の汚染問題を今後も重要な研究課題として取り上げて行く必要がある。この今日的な問題となっている重金属の土壌汚染現象は、放射性核種の陸水圏における挙動を研究するに際して有用な資料となり得るので、放射性核種の底質土層内における挙動に関する研究を述べるまえに、重金属による土壌汚染について概観する。

3.3.2 陸水圏における微量金属元素

土壌汚染の原因となっている重金属類としては、カドミウム、銅、亜鉛、鉛などが主体であるがその他にニッケル、クロムおよび水銀などに関する多くの調査、研究も報告されている。これらの調査は農作物の発育不良のような被害が現れることにより開始され、昭和33年に「公共用水域の水質の保全に関する法律」が制定され、水質基準が設定された。さらにそれが人体に深刻な影響を及ぼすに至ってから昭和45年12月に開催された公害国会において公害対策基本法の一部が改正され、「土壌の汚染」が追加された。そして土壌汚染防止対策を推進するための実施法として「農用地の土壌汚染防止等に関する法律」、いわゆる「土壌汚染防止法」が施行された。これによれば、「土壌汚染とは人の健康を損なう恐れのある農畜産物が生産され、または農作物等の生育が阻害されること」とされており、「土壌汚染の原因となる物質(すなわち特定有害物質)とは、カドミウム等その物質が農用地の土壌に含まれることに起因して、人の健康を損なう恐れのある農畜産物が生産され、または農作物等の生育が阻害される恐れがある物質であって、政令で定めるもの」とされている。このような有害物質としては有機物、無機塩類、重金属類および農薬などが考えられるがこれらのうち土壌中に長期間残留し、人体へ影響を及ぼす物質は重金属類であると考えられる。地上に分布する元素の天然賦存量は必ずしも均一ではないが、Table 3-8¹⁹⁾にはそのうち主な元素の平均的組成を掲げる。

Table 3-8 The average composition of elements in some circumstances.

Element	Crust	Rock	River	Soil	Soil Solution
Si	26.0	27.6	9.6×10^{-4}	33.00	$n \times 10^{-3}$
Al	7.45	8.8	1.2×10^{-4}	7.13	$n \times 10^{-4}$
Na	2.40	2.64	1.0×10^{-3}	0.63	$n \times 10^{-3}$
Fe	4.20	5.10	2.6×10^{-4}	3.80	$n \times 10^{-4}$
Ca	3.25	3.6	3.6×10^{-3}	1.37	5×10^{-3}
Mg	2.35	2.10	6.1×10^{-4}	0.60	1×10^{-3}
K	2.35	2.6	3.8×10^{-4}	1.36	$n \times 10^{-3}$
C	0.35	1×10^{-1}	2.2×10^{-3}	2.0	—
P	0.12	8×10^{-2}	—	8×10^{-2}	—
N	0.04	1×10^{-2}	6.7×10^{-3}	1×10^{-1}	—
Mn	0.10	9×10^{-2}	—	8.5×10^{-2}	1×10^{-4}
S	0.10	9×10^{-2}	7.2×10^{-4}	8.5×10^{-2}	$n \times 10^{-3}$
Cl	0.20	4.5×10^{-2}	2×10^{-3}	1×10^{-2}	$n \times 10^{-5}$
Ba	0.05	5×10^{-2}	—	5×10^{-2}	—
Sr	0.035	4×10^{-2}	$5.8 \times 10^{-6} \sim 1.8 \times 10^{-3}$	3×10^{-2}	$n \times 10^{-4}$
Cr	0.03	2×10^{-2}	—	2×10^{-2}	—
Rb	8×10^{-3}	3.1×10^{-2}	$n \times 10^{-7}$	6×10^{-3}	$n \times 10^{-6}$
Zr	0.025	2×10^{-2}	—	3×10^{-2}	—
Cu	0.01	1×10^{-2}	$1.4 \times 10^{-8} \sim 4.2 \times 10^{-6}$	2×10^{-3}	1×10^{-5}
Zn	0.02	5×10^{-3}	—	5×10^{-3}	$n \times 10^{-4}$
Co	2×10^{-3}	3×10^{-3}	—	8×10^{-4}	5×10^{-7}
Cs	1×10^{-3}	7×10^{-4}	—	5×10^{-4}	—
Th	1×10^{-3}	8×10^{-4}	—	6×10^{-4}	—
U	4×10^{-4}	3×10^{-4}	2×10^{-9}	1×10^{-4}	—
Cd	5×10^{-4}	5×10^{-5}	—	5×10^{-5}	—
I	1×10^{-4}	3×10^{-5}	$n \times 10^{-7}$	5×10^{-4}	$n \times 10^{-4}$
Hg	5×10^{-6}	7×10^{-6}	—	1×10^{-6}	—
Ra	2×10^{-10}	1×10^{-10}	—	8×10^{-11}	$n \times 10^{-14}$
Br	1×10^{-3}	1.6×10^{-4}	2×10^{-6}	—	$n \times 10^{-4}$
Ce	3×10^{-3}	4.5×10^{-3}	—	5×10^{-3}	—
Bi	1×10^{-5}	2×10^{-5}	—	—	—
Ag	1×10^{-5}	1×10^{-5}	$6.2 \times 10^{-10} \sim 8 \times 10^{-10}$	—	—

n : Not determined

Unit : (%)

[Quoted from ref.(19)]

土壌を構成する物質は岩石の風化によって生成された鉱物質と動植物の遺体から生成する腐植質に大別され、母岩やその他の環境圏における元素の組成とは大きな相違がある。カドミウム、銅、亜鉛などの重金属類もバックグラウンドとして含まれているが、これに加えて、主として灌漑用水により水田や畑地が汚染される。このような土壌汚染の歴史や汚染の現状についてはここでは言及しないが、土壌中における重金属類の挙動に関連する基礎的な知見の一部をつぎに述べる。

土壌汚染により誘起される農作物による重金属の吸収を防止する対策としては、重金属を交換態の形で土壌に吸着させるのではなく、化学的な反応により重金属を不溶化して固定する方法が用いられている。これには化学的に2つの要因、すなわちpHを高めることによる水酸化物の生成と酸化還元反応による硫化物の生成による方法とがある。この他にも磷酸塩、有機金属塩および土壌中粘土鉱物などに不溶化もしくは不活性化する方法があるが、これらは対象となる重金属の化学的特

性に応じて用いられなければならない。一般的に金属化合物の不溶化の度合は、硫化物＞水酸化物＞磷酸塩 であるが、金属水酸化物はアルカリ剤と共存する場合は共沈現象によっても不溶化が助長される。水田土壌では湛水条件下では還元的となり、 H_2S を発生してカドミウム、銅、亜鉛およびクロムなどは硫化物として不溶化するのたいし、鉄やマンガンは酸化性的な畑地土壌水中で不溶化する。このような酸化還元条件を知るために、土壌の酸化還元電位が測定されるが、同じ電位状態でも石灰などの投入により土壌水の pH を高めた場合は 土壌水中の重金属濃度は減少し、また硫酸塩還元菌やその他の細菌の活動によっても濃度変化は考えられる。Table 3-9²⁰⁾ には水溶液中の金属水酸化物および大気中の CO_2 と平衡状態にある炭酸塩の沈澱が形成されはじめる pH を、濃度が 0.001M 溶液の場合について掲げる。

Table 3-9 The pH which the hydroxides and carbonates are to be formed in solution.

Cation	pH	
	Hydroxide	Carbonate
Ca	12.9	8.3
Mg	10.2	9.9
Zn	7.1	6.1
Cd	8.4	6.8
Fe^{2+}	8.0	7.2

0.001 M solution

[Quoted from ref.(20)]

以上のように、農用地における土壌汚染に関する研究は、わが国ではマクロ的な農作物と土壌への汚染物質の分配およびその吸収抑制対策などが主なものであったが、土壌科学の分野では基礎的な土壌物理および化学に関する研究が多く行われている。そしてこのような分野においても本節で述べるような底質土層内における分子もしくはイオンの拡散および吸着現象を定量的に扱った研究は少ない。

3.3.3 底質砂層内における放射性核種の拡散および吸着現象

3.3.3.1 従来の研究

Duursma らは海水中浮遊物や底質への放射性核種の吸着に関する理論的および実験的研究を行い海底土層内における分子拡散現象がイオンの主要な移動要因であることを示した²¹⁾²²⁾。また、土壌水中におけるイオンの自己拡散係数および会合拡散係数の測定値や測定法についても報告されている。し

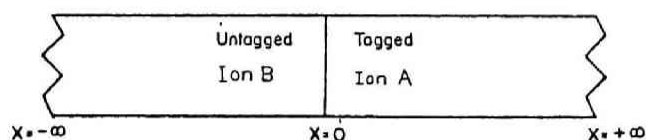


Fig. 3-6 Schematic representation of geometry of self diffusion half-cell.

かしながら、底質土に吸着されつつ媒質内を移動するイオンの見かけ上の拡散速度は、底質の捕促効果により 3.2 において述べた有効拡散係数に基づく拡散速度よりもさらに遅く、拡散係数を求めるための濃度分布を得ることは容易ではない。従来の方法では、例えば Fig. 3-6 に示すようなトレーサを含む土壌セルとそれを含まないセルを接合し、一定期間拡散を進行させたのち「Quick-freeze法²³⁾」と呼ばれる方法で凍結し、セルを 0.5mm 程度の薄層に切断して両セル内の土壌中濃度分布を求め、理論曲線と比較して見かけの拡散係数を求めている。また、底質土と上層液を接触させ、イオンを下層へ拡散させて濃度分布を求める方法も考えられるが、前述したように長期間、固

・液相界面を定常濃度に保つことや拡散終了後の下層充填材中濃度分布を求めることも容易ではない。Lindstrom²⁴⁾らはFig.3-1に示した拡散系において、拡散物質として殺虫剤を用いて3.2に述べたような非定常境界条件のもとで土壌中の見かけの拡散係数を求めているが、その方法ではやはり土壌間隙水中の濃度分布を測定することが必要となっている。一方、Choi²⁵⁾らは同様の拡散系を用いてCODの多孔性媒質内への拡散現象を取扱った。しかしながらここでは生物学的な分解反応を考慮しているものの、有機物質の底質への吸着現象は対象としていない。

本節では3.2に述べた非吸着性物質の多孔性媒質内における拡散現象を吸着性媒質に拡張して適用し、多くの放射性核種の底質砂層内における挙動を実験的に検討するとともに、非定常境界条件を用いた数理モデルにより砂層内での挙動のパラメータとなる見かけの拡散係数を求め、モデルの妥当性を検討する。

3.3.3.2 底質砂層内における放射性核種の移行モデル

多孔性媒質内におけるイオンもしくは分子の拡散速度は土壌のような吸着性媒質内ではその捕促効果によりさらに遅くなるが、崩壊定数 λ を有する放射性核種の拡散フラックスによる物質収支は次式で表される。

$$p \cdot dz \cdot dC + (1-p) \cdot \gamma \cdot dz \cdot dQ - (F_z - F_{z+dz}) \cdot dt - p \cdot dz \cdot \lambda \cdot C \cdot dt - (1-p) \cdot \gamma \cdot dz \cdot \lambda \cdot Q \cdot dt \quad (3-10)$$

ここで p, γ : 媒質の空隙率および媒体(土粒子)の真密度(g/cm³)
 C, Q : 拡散物質の液および固相濃度 (unit/cm³)、(unit/g)
 z, t : 拡散方向の距離(cm)および拡散経過時間(sec)
 F_z : 拡散フラックス(unit/cm²・sec)
 De : 有効拡散係数(cm²/sec)
 λ : 放射性核種崩壊定数(sec⁻¹)

(3-10)式の無限小変換から(3-11)式が得られる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{De}{p} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{(1-p) \cdot \gamma}{p} \frac{\partial Q}{\partial t} - \lambda \cdot C - \frac{(1-p) \gamma \lambda Q}{p} \quad (3-11)$$

拡散物質濃度が希薄であり流速が低い場合、固・液両相間で瞬時的に平衡状態が達成され、いわゆるHenry型の吸着式(3-12)が適用できるものと仮定する。

$$Q = K_1 C \quad (3-12)$$

ここで K_1 : 分配係数 (cm³/g)

いま、拡散物質の溶液中濃度を(3-13)式で表し、(3-12)式とともに(3-11)式に代入すれば(3-2)式と同形である(3-14)式を基礎式として得ることができる。

$$C = w \cdot \exp(-\lambda t) \quad (3-13)$$

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \alpha \cdot \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \quad (3-14)$$

ここで α は見かけの拡散係数であり次式で表される。

$$\alpha = \frac{De}{p + (1-p) \gamma K_1} \quad (3-15)$$

いま、拡散速度が遅いため底質砂層深さを半無限と考え、 $t=0$ において C_0 なる放射性核種が上層液として供給され、 $t > 0$ においても $C_0 \cdot \exp(-\lambda t)$ で更新される場合の (3-14) 式の解が (3-16) 式として得られることはよく知られている²⁶⁾。

$$\begin{aligned} \text{初期条件} \quad & C(z, 0) = 0 \quad 0 < z \quad ; \quad w(z, 0) = 0 \\ \text{境界条件} \quad & 1. \quad C(0, t) = C_0 \exp(-\lambda t) \quad z=0 \quad ; \quad w(0, t) = C_0 \\ & 2. \quad C(\infty, t) = 0 \quad 0 < t \quad ; \quad w(\infty, t) = 0 \end{aligned}$$

$$C/C_0 = \exp(-\lambda t) \cdot \operatorname{erfc}(z/2\sqrt{\alpha t}) \quad (3-16)$$

結局、(3-16) 式の理論曲線を用いて見かけの拡散係数を求めるのであるが、この境界条件では直接に間隙水中の濃度分布を測定することが必要となる。しかしながら、この理論曲線と比較し得るほどの間隙水中濃度分布を得るためには非常に多量の放射性溶液により底質土上層液を更新することが必要となり、また長期間にわたる実験を行わなければならない。さらに実験終了後の間隙水中濃度分布の測定方法にも問題があり、理論的には簡単であるが室内実験上、種々の制約がある。そこで本節においても 3.2.3.1 に述べたものと同じ実験装置 (Fig. 3-3) を用い、底質土上層液を循環させて非定常な境界条件とすることにより見かけの拡散係数を求める方法²⁷⁾ を適用した。このような非定常境界条件の 1 つとして、上層液中拡散物質の減少量が下層での固・液両相濃度分布を拡散距離方向に積分した総和に等しいという条件を用いて、有限長さ L における間隙水中濃度分布が (3-17) 式のように得られている²⁴⁾。

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \epsilon} \quad 2 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{\beta_n \cdot \cos\{\beta_n(z-L)/L\} \exp(-\beta_n^2 \alpha t/L^2)}{\sin \beta_n \cdot (\beta_n^2 + \epsilon + \epsilon^2)} \right] \quad (3-17)$$

ここで ϵ は (3-18) 式で表され、 β_n は (3-19) 式の正根である。

$$\epsilon = \{ p + (1-p)K_1 \} V_u/V_d \quad (3-18)$$

$$\beta_n \cdot \cot \beta_n + \epsilon = 0 \quad (3-19)$$

また、 V_u : 底質土上層液量

V_d : 底質土容積

L : 底質土深さ

他のパラメータは前述した。

本節の解析では底質層界面を通過して拡散時間 t に上層液から下層へ浸入した量が上層液における拡散物質の減少量に等しいとした (3-20) 式を用い、また下層媒質長さを拡散物質の浸入距離が小さいと考えられることから半無限とすることにより、基礎式 (3-11) の解を (3-21) 式として得た²⁷⁾。

$$\begin{aligned} \text{初期条件} \quad & C(z, 0) = C_0 \quad 0 \leq z \\ \text{境界条件} \quad & C(\infty, t) = 0 \quad 0 < t \end{aligned}$$

$$S_d \cdot H \cdot \{ C_0 - C(t) \} = - \int_0^t F_z \Big|_{z=0} \cdot S_d \cdot dt \quad (3-20)$$

$$\frac{C}{C_0} = \exp\left(\frac{De \cdot z}{\alpha H} + \frac{De^2 t}{\alpha H^2}\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{\alpha t}} + \frac{De}{H} \cdot \sqrt{t}\right) \quad (3-21)$$

ここで S_d : 上・下層界面断面積(cm^2)、 H : 上層液深さ(cm)

$C(t)$: 上層液濃度(unit/cm^3)

(3-21) 式は拡散物質が媒体に吸着される場合の解であり、前述した(3-4)式はこれの特殊解であることが判る。すなわち、(3-15)式において媒体への分配が起らないと考え、 $K_1=0$ として得られる有効拡散係数と見かけの拡散係数との関係式 $\alpha = De/p$ を(3-21)式に代入した式は(3-4)式に一致する。(3-21)式は次のような拡散距離および時間の無次元パラメーターである ξ 、 η を用いると(3-24)式のような簡便な式に変換される。

$$\xi = De \cdot z / \alpha H \quad (3-22)$$

$$\eta = \sqrt{t/\alpha} \cdot De/H \quad (3-23)$$

$$\frac{C}{C_0} = \exp(\xi + \eta^2) \cdot \operatorname{erfc}\left(\eta + \frac{\xi}{2\eta}\right) \quad (3-24)$$

パラメーター- De には砂のような媒体との反応が無視できる Cl^- に対して得られた値を代表して用いることは前述したが、これはTable 3-1に掲げたようにイオン間の水中拡散係数には大きな相違がなく、砂層中での易動度は物理化学的な親和性の影響の程度が大きいためからも妥当な仮定と考えられる。

無次元距離 ξ をパラメーターとして(3-24)式から計算した底質内間隙水中の濃度変化の結果をFig.3-7に掲げる²⁸⁾。この図に示された曲線は媒質内に移流が存在しない場合のカラム実験でよく用いられる破過曲線に相当する。すなわち、ある媒質深さ ξ において初期には上層液からのイオンの浸入は無いから C/C_0 はゼロであるが、吸着現象を伴いつつ着目するイオンがある深さまで

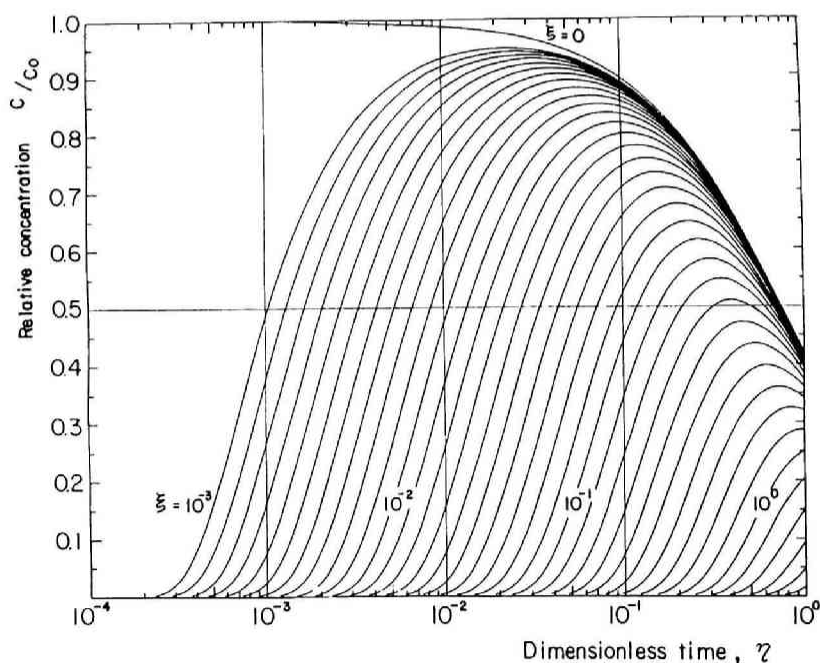


Fig. 3-7 Concentration profiles in the interstitial water at the dimensionless depths, ξ .

達すれば間隙水濃度が立ち上がり始める。そして拡散時間 η が長くなれば、初期に投入された拡散物質量が有限であるため、その地点における C/C_0 値はピーク濃度を示した後、再びゼロに漸近する。また、(3-24)式において $\xi = 0$ で示される上層液濃度だけは $C/C_0 = 1$ から単調に減少することは明らかである。

Fig.3-8²⁹⁾は無次元時間 η をパラメータとして(3-24)式を計算した間隙水中の濃度分布である。これによれば濃度フロントが時間の経過とともに深層へ移動する様子が表されている。Fig.3-7~3-8に描かれた各曲線は、定数 α 、 De 、 H などが変わってもそれは ξ 、 η の変化として表されるため個々の定数に対して計算する必要はない。したがって、(3-24)式は(3-21)式よりも一般的である。なお、数値計算はOKITAC 5090Hで行い、その結果は多目的データ処理装置によりX-Yプロッターを用いて自動的に描かせた。

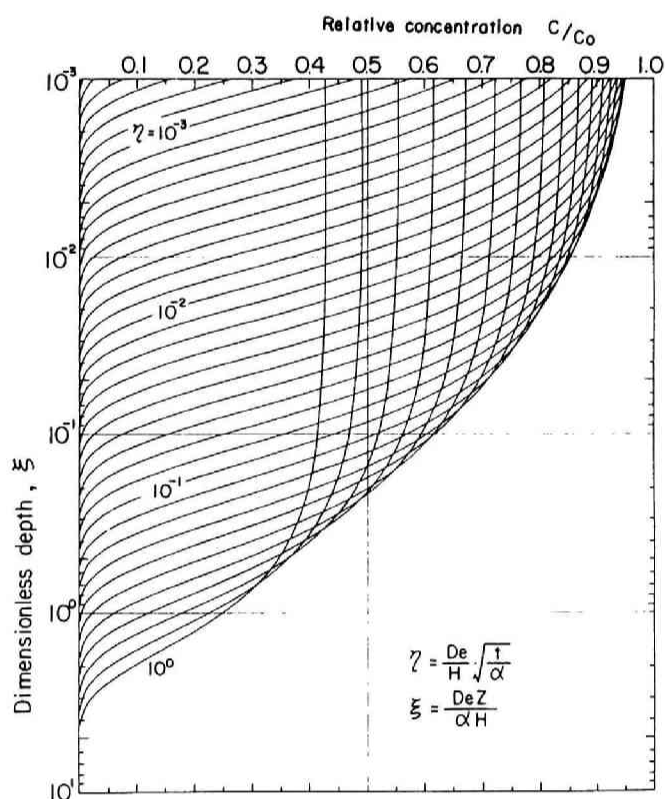


Fig. 3-8 Concentration profiles in the interstitial water along the semi-infinite sandy layer of the dimensionless depth, ξ .

(3-24)式は、見かけの拡散係数を求めるために非定常境界条件を適用した場合の解であったが、汚染物質が湖沼もしくは貯留池のように閉鎖系の水域にパルス状として放出されたようなときの底質汚染予測に対しても類似した境界条件と考えられるため、そのまま近似的に用いることが可能と考えられる。

(3-24)式を用いて実際に見かけの拡散係数を求める場合には2つの方法が考えられる。第1は De 、 K_1 を予め測定し、(3-15)式から α （以下 α_1 と記す）を直接に求める方法である。分配係数 K_1 は一連の拡散実験が終了した後の底質土表層約2mmの固相濃度と、これに接している上層液濃度との比を直接的に測定する方法で求めた。このとき固、液相間での吸着速度は大きいため³⁰⁾、数日の接触期間後には平衡状態が達成されているものと考えられる。第2の方法は前節と

同様に上層液濃度変化から α (以下 α_2 と記す)を求める方法である。この場合、Fig. 3-7 に示された $\xi = 0$ の曲線から C/C_0 に対応する無次元パラメータ η を求めれば、(3-23)式から K_1 を測定せずに $\alpha_2 = De^2t/\eta^2H$ の関係から直接に得ることができる。以上、どちらの方法から α を求めるのにしても 着目する核種の有効拡散係数 De をあらかじめ実験的に求めておく必要のあることは前述した。そして液中での拡散係数がTable 3-1 に示したように個々のイオンについて相違がないことから、3.2.4.2において本節で使用する豊浦砂層に対して得た媒体への吸着が無視できる Cl^- の有効拡散係数 $1 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{sec}$ を見かけの拡散係数を算定するパラメータ値とすることも述べた。

3.3.3.3 底質砂層内拡散吸着実験方法

1) 実験材料および拡散実験装置

吸着媒体としての底質土材料には豊浦標準砂を用いたが拡散吸着分布を短期間に観察できるように実験装置に砂を充填するまえによく水洗し、微小な粘土鉱物の含有量を少なくして使用した。拡散実験装置はFig.3-3 に掲げたものと同じである。

2) 拡散物質

拡散トレーサとしては ^{85}Sr 、 ^{60}Co 、 ^{144}Ce などTable 3-10 に掲げたような放射性核種を混合して放射性模擬廃液を作りトレーサ-溶液として用いた。これらの核種の多くは表に記されているように無担体状であるが、その製造分離過程においてわずかに安定元素が混入しているものもある。通常はこのような希薄な模擬廃液 (以下、単に希薄溶液と記す) を拡散実験の原液として使用したが、使用済核燃料の再処理廃液中に溶存するイオン濃度が高いこと (Table3-11³¹⁾ 参照) を考慮して、担体を添加した3種類の濃度の模擬廃液も用いた。これらは、各々の核種の担体濃度が 10^{-3} 、 10^{-2} 、 $10^{-1} \mu\text{eq}/\text{cm}^3$ となるように調整したもの (以下、単に 10^{-3} 、 10^{-2} 、 $10^{-1} \mu\text{eq}/\text{cm}^3$ 溶液と記す) である。Table 3-10 には $10^{-1} \mu\text{eq}/\text{cm}^3$ 溶液中の各元素濃度もppm 単位で掲げた。そして上述した合計4種類の原液に対する拡散実験は、さらにそれらの模擬廃液のpHを3.8、4 および7に調整した場合についても実験を行った。

Table 3-10 The characteristics of radionuclides used as the tracer and the salt concentration in stock solution.

Tracer nuclides	^{109}Cd	^{144}Ce	^{203}Hg	^{85}Sr	^{106}Ru	^{137}Cs	^{95}Zr	^{54}Mn	^{65}Zn	^{60}Co
γ Ray energy (MeV)	0.088	0.134	0.279	0.514	0.616	0.662	0.722	0.835	1.115	1.332
Concentration of tracer solution (ppm as element)	<0.001	<0.001	0.007	0.022	0.050	<0.001	<0.001	<0.001	0.024	0.001
Added salts	CdCl_2	CeCl_3	HgCl_2	SrCl_2	RuCl_3	CsCl	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$	MnCl_2	ZnCl_2	CoCl_2
Salt concentration (ppm as element) equal to $0.1 \mu\text{eq}/\text{ml}$	5.6	4.7	10.0	4.4	3.4	13.3	3.0	2.8	3.3	3.0

3) 拡散実験手順

拡散実験開始前日に前述した放射性模擬廃液 105cm^3 をFig.3-3 に示した貯留槽に入れ、実験開始直前に原液濃度 C_0 測定用として 5cm^3 を採取する。そして飽和含水状の砂層の上部に定流量ポンプを用いて液を循環して実験を開始する。Fig.3-1に掲げた上層液濃度変化は、 $100\text{cm}^3/\text{hr}$ 程度で循環する貯留槽内の溶液を拡散期間7日間に数回採取して濃度測定することにより C/C_0 として求めた。

この時、毎回の濃度測定後の5 cm³採取液は循環液量が減少しないように直ちに貯留槽へ戻した。実験終了後には砂層界面上の循環水をホール ピペットで取りのぞき、カラムを解体して2 cm 厚の砂層をゴムパッキングを1枚ずつ分離しながら10層の試料を採取した。充填砂は細砂であるためその最大容水量は飽和含水量に近く、また試料の採取は低濃度側を上部にして行った。したがって、カラム解体および2 mm厚試料採取時における間隙水の移動は少なく、これらの操作による吸着濃度分布への影響は少ない。採取した砂は1日風乾させ、均一に混合してから測定器の幾何効率、測定時のdead timeなどを考慮して1～5 gの範囲内でその濃度を測定した。採取した砂を水洗せずにそのまま測定したのは、その操作により物理的に吸着されている核種が流失されることや、処理操作による誤差が大きいと判断したためである。

4) 放射能測定法

上層液濃度および砂に吸着された放射性核種の固層濃度の測定は58.5 cc Ge(Li)検出器(Ortec社製 Model 8101-0720)および4000 チャンネル波高分析器 (Canberra社製 Model 8100)を用いて行った。このばあいコンプトン成分を差し引いたピーク面積を計算する方法と、ピーク高さを求める方法により原液に対する相対濃度を比較したが著しい差が見られなかったので後者の方法により濃度変化および砂層吸着分布を求めた。各核種の測定に用いたγ線エネルギーもTable 3-10 に掲げた。そして上述したような測定器を用いた場合のγ線スペクトルの一例をFig.3-9 に掲げる。

3. 3. 3. 4 実験結果および考察

上層液濃度および底質砂吸着分布を決定するための放射能測定は4000チャンネル波高分析器を用いるため拡散実験を行うまえに測定条件を検討した。その結果、測定試料が溶液の場合は用いるポリエチレン製容器内の容量が5 cm³以下であれば放射能強

Table 3-11 Composition of THOREX and PUREX waste.

Element	Concentration (g/l)	
	THOREX waste ^a	PUREX waste ^b
Se	0.016	
Rb	0.209	0.3
Sr	0.558	0.5
Y	0.117	0.45
Zr	1.98	1.49
Mo	1.703	1.25
Tc	0.408	
Ru	0.816	1.41
Rh	0.17	0.51
Pd	0.1	
Sn	0.023	
Te	0.228	
Cs	1.773	0.81
Ba	0.7	
La		0.6
Ce		0.74
Nd		1.59
RE	4.9	
Th	1.16	
U	≤ 0.119	0.74
Al	≤ 1.62	
S		1.05
Mn		1.52
Fe	≤ 0.56	5.85
Ni		0.59
Zn		0.24
Hg		0.71
F ⁻	≤ 0.57	
SO ₄ ²⁻	≤ 6.71	
PO ₄ ³⁻	≤ 0.47	

^a Calculated data; 90 000 MW·d/t burn-up.

^b Analytical data.

[Quoted from ref.(31)]

Table 3-12 The relative concentration calculated by the counts of a peak channel and the gross counts of a peak area.

	⁸⁵ Sr	¹³⁷ Cs	⁵⁴ Mn	⁶⁵ Zn	⁶⁰ Co
a) Count ratio of a peak channel	0.95	0.85	0.71	0.30	0.61
b) Gross count ratio of a peak area	0.93	0.82	0.72	0.28	0.54
a)/b)	1.02	1.04	0.99	1.07	1.13

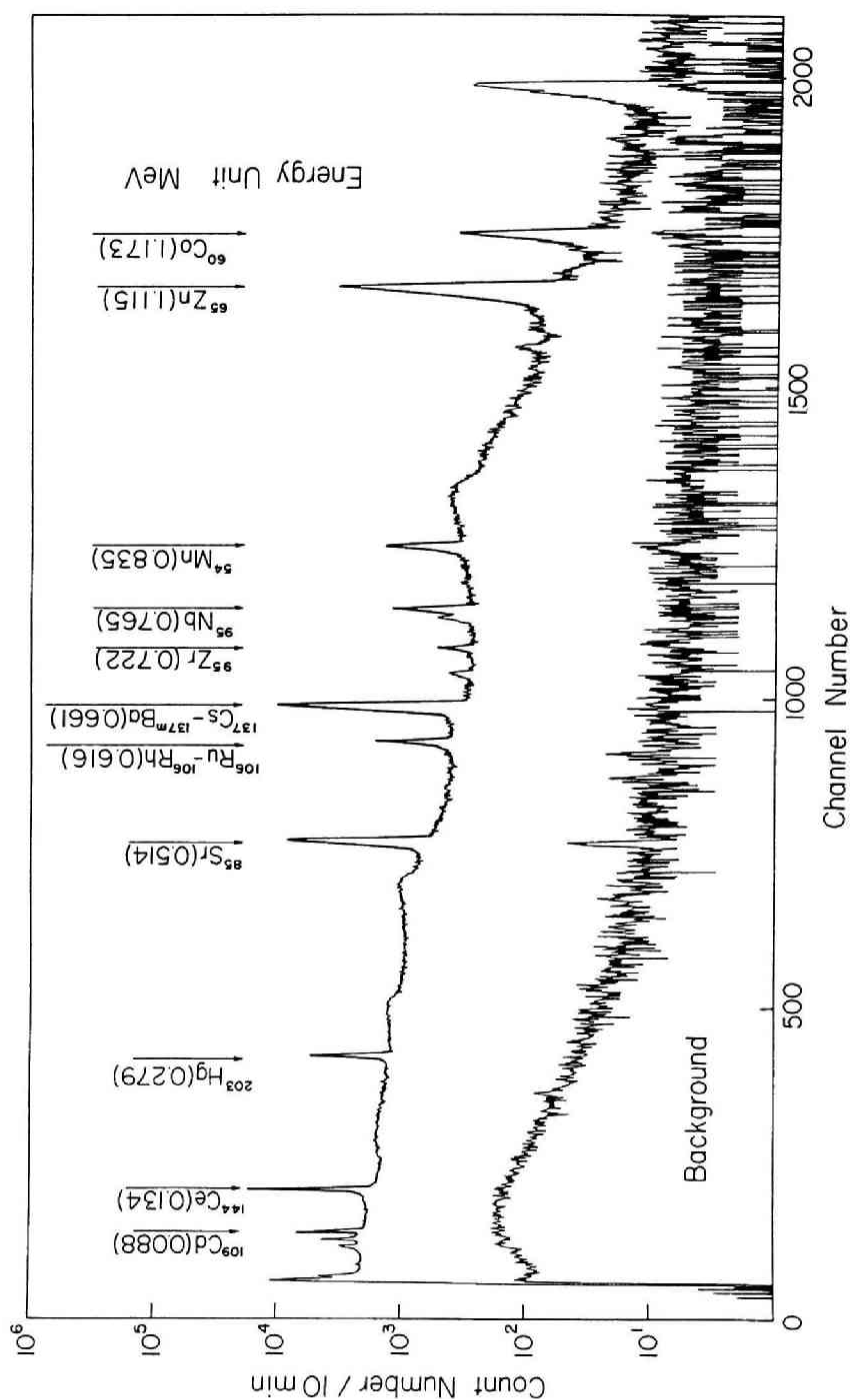


Fig. 3-9 The γ -ray spectrum of a radioactive stock solution measured by using 58.5 cc Ge(Li) detector and 4000 ch. PHA.

度と容量との間に比例関係が成立すること、放射能濃度が高くて数え落としがある試料については測定する砂試料を少なくし、dead timeを10 % 以下に調節する必要があることおよび原液濃度(C_0)に対する試料濃度(C)の比はその一例をTable3-12 に掲げるようにピーク比と面積比のどちらで測定しても大差のないことなどを確認した。

放射性核種の移動を観察するための吸着分布の測定では、cpm/g として計数される2 mm厚の平均吸着濃度は間隙水を分離していないため、厳密には風乾時に水分が砂粒子に吸着されて移行した放射エネルギーも含まれている。また、固相濃度をcpm/g で表示することは初期に調整した上層液中の放射能濃度によりその大きさが影響を受けるため、pHや担体濃度をパラメータにして砂層分布を比較する場合にこの単位は適当ではない。そこで砂層吸着分布の深さ方向に対する吸着濃度としては、

以下のようにして計算したものをを用いた³²⁾。

いま、底質土内の体積 ΔV の湿潤試料を採取して乾燥し、その乾燥重量 a (g) の放射能強度を測定する場合、 ΔV の固・液両相に分配されている放射能強度はそれぞれ次式で与えられる。

$$\text{固相} : \Delta V \cdot (1 - p) \gamma Q$$

$$\text{液相} : \Delta V \cdot p \cdot C$$

また、 $a = (1-p) \gamma \cdot \Delta V$ の関係から、湿潤試料 ΔV 中に分布していた放射能強度の総量 Q_{tot} は

$$\Delta V \cdot \{(1-p) \gamma Q + p C\} = \frac{\{(1-p) \gamma Q + p C\} a}{(1-p) \gamma}$$

Q_{tot} は上層液の初期濃度 (C_0) が高く、測定する砂量 (a) が多いほど大きくなるため、これを C_0 および a で除することにより相対的な吸着量の深度分布を示す濃度 (以下、単に吸着濃度分布と記す) が次式により表される。

$$\frac{Q_{tot}}{a C_0} = \frac{Q}{C_0} + \frac{p C}{(1-p) \gamma C_0} = \frac{(1-p) \gamma Q + p C}{(1-p) \gamma C_0}$$

結局、上式で表される物理量は、ある砂層内における単位重量あたりの砂とその付着水に移行した放射能強度を上層原液濃度 (C_0) で除することにより放射能強度に関して無次元化した量 (cm^3/g) となっている。さらに、上式の関係から、この量に $(1-p) \gamma$ を乗じた値は単位体積で比較したときの初期上層液濃度に対する砂層 (固・液両相を含む) 濃度の比に相当する無次元量となることがわかる。

1) 上層液濃度変化および底質砂層内吸着濃度分布

3.3.3.2 で提案した等温吸着式を含んだ閉鎖系での実験条件で上層液の濃度変化および拡散終了後の砂層内吸着濃度分布を求めた。始めに、3.3.3.2 2) に述べた担体濃度として調整した4種類の放射性模擬廃液を pH についてさらに 3.8、4 および 7 の3種類で実験した場合の上層液濃度変化を拡散物質ごとに Fig. 3-10~12 に掲げる。これらの結果をみれば担体濃度および pH の変化に対して濃度変化 (C/C_0) が最も少ないものは ^{85}Sr であり、これの拡散7日後の C/C_0 は 0.7 程度である。ついで濃度変化の小さいものは ^{56}Mn であるが、 ^{60}Co 、 ^{109}Cd および ^{65}Zn など pH が高くなると C/C_0 値が小さくなる即ち濃度変化が大きくなる傾向を示している。また、全般的には担体濃度が高くなると上層液濃度変化は小さくなっている。このような濃度依存性が最も顕著な拡散物質は Fig. 3-11 にみられる Cs である。Fig. 3-12 には Fig. 3-10~11 に掲げたような液中で 1~2 価のイオン状と考えられるもの以外の元素 Ce、Zr および Nb についての液相濃度変化を示す。これによれば、これらの元素は pH が高くなり また拡散期間が長くなるにつれて一旦吸着されたものが上層液中に再溶出するような複雑な現象を示し、上層液濃度が単調減少的な変化を示さない。

つぎに Fig. 3-10~11 に掲げた 1~2 価状イオンと考えられる 6 種類の元素について、上層液濃度変化と対応する砂層内吸着濃度分布を 3.3.3.3 3) に述べた方法で求めた。ここでは pH を 7 とした条件で 4 種類の担体濃度について求めた分布を Fig. 3-13 に掲げる。また、上層液濃度を $10^{-3} \mu\text{eq}/\text{cm}^3$ と一定にして 3 種類の pH (3.8、4 および 7) について求めた結果を Fig. 3-14 に掲げる。Fig. 3-13 によれば、Fig. 3-10 および Fig. 3-11 において初期上層液濃度が $10^{-1} \mu\text{eq}/\text{cm}^3$ と高く液相濃度変化の少なくなった現象は、液相濃度が高くなるにつれて固・液相界面付近の砂層吸着濃度 $\{(1-p) \gamma Q + p C\} / \{(1-p) \gamma C_0\}$ の値が小さくなり、且つ吸着分布のフロントが深層まで進んでいることに対応していることが判る。そして Fig. 3-10 に示されている ^{85}Sr のように、初期上層液濃度の違いにもかかわらず拡散後の液相濃度変化に大きな差異のない場合は、Fig. 3-13 にみられるよ

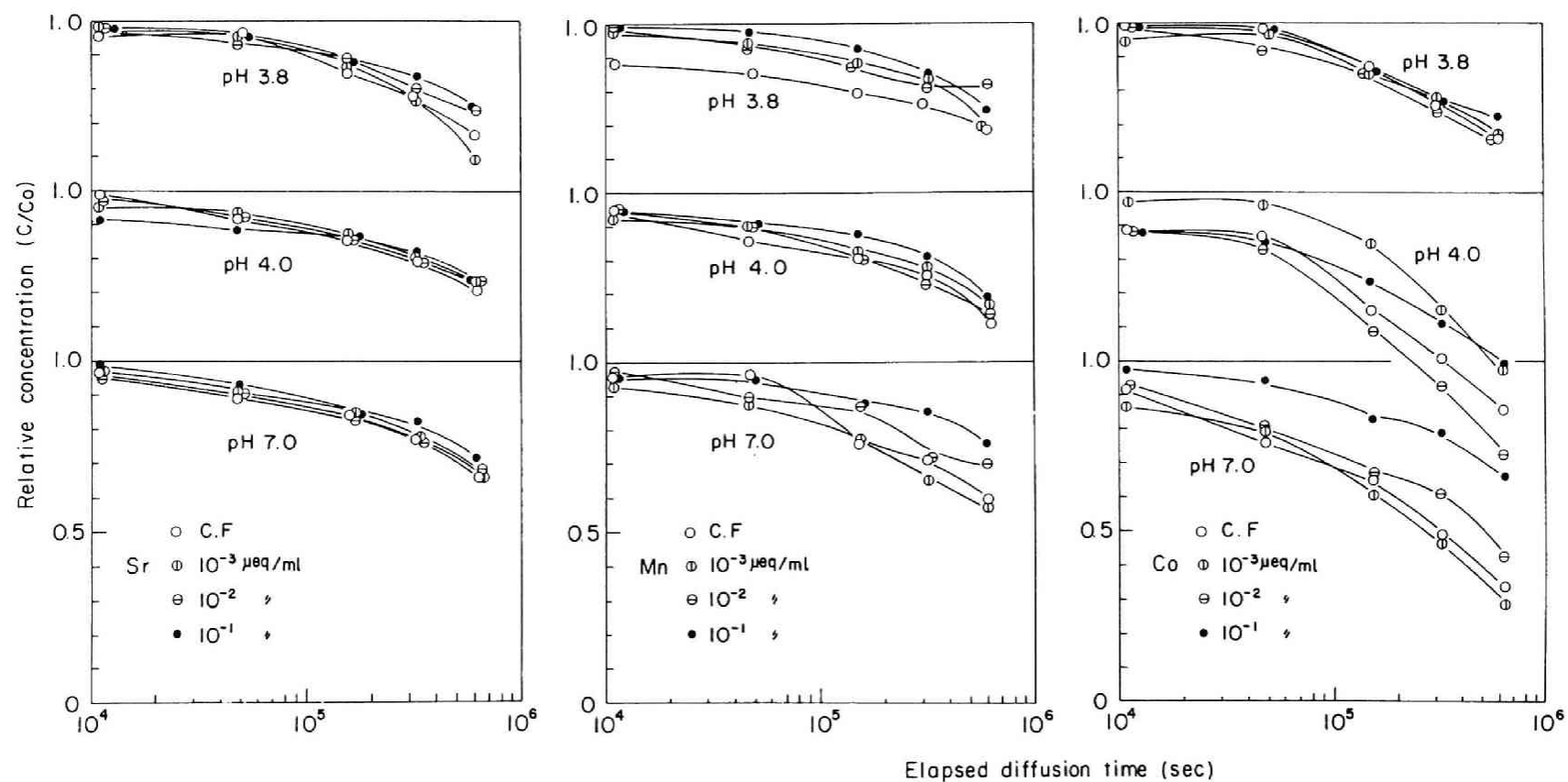


Fig. 3-10 Concentration profiles for Sr, Mn and Co in the upper reservoir, obtained for 7 days of diffusion time.

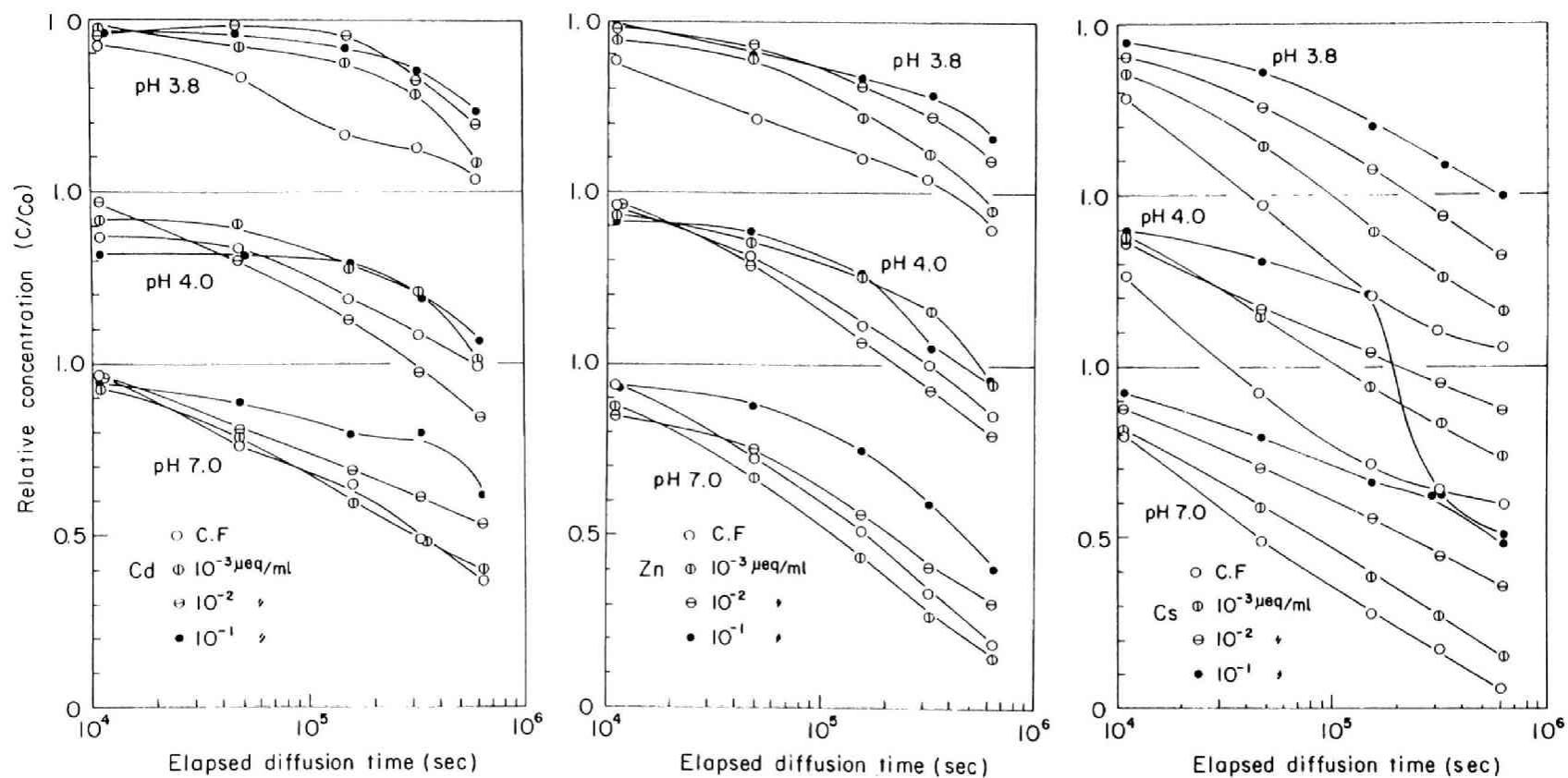


Fig. 3-11 Concentration profiles for Cd, Zn and Cs in the upper reservoir, obtained for 7 days of diffusion time.

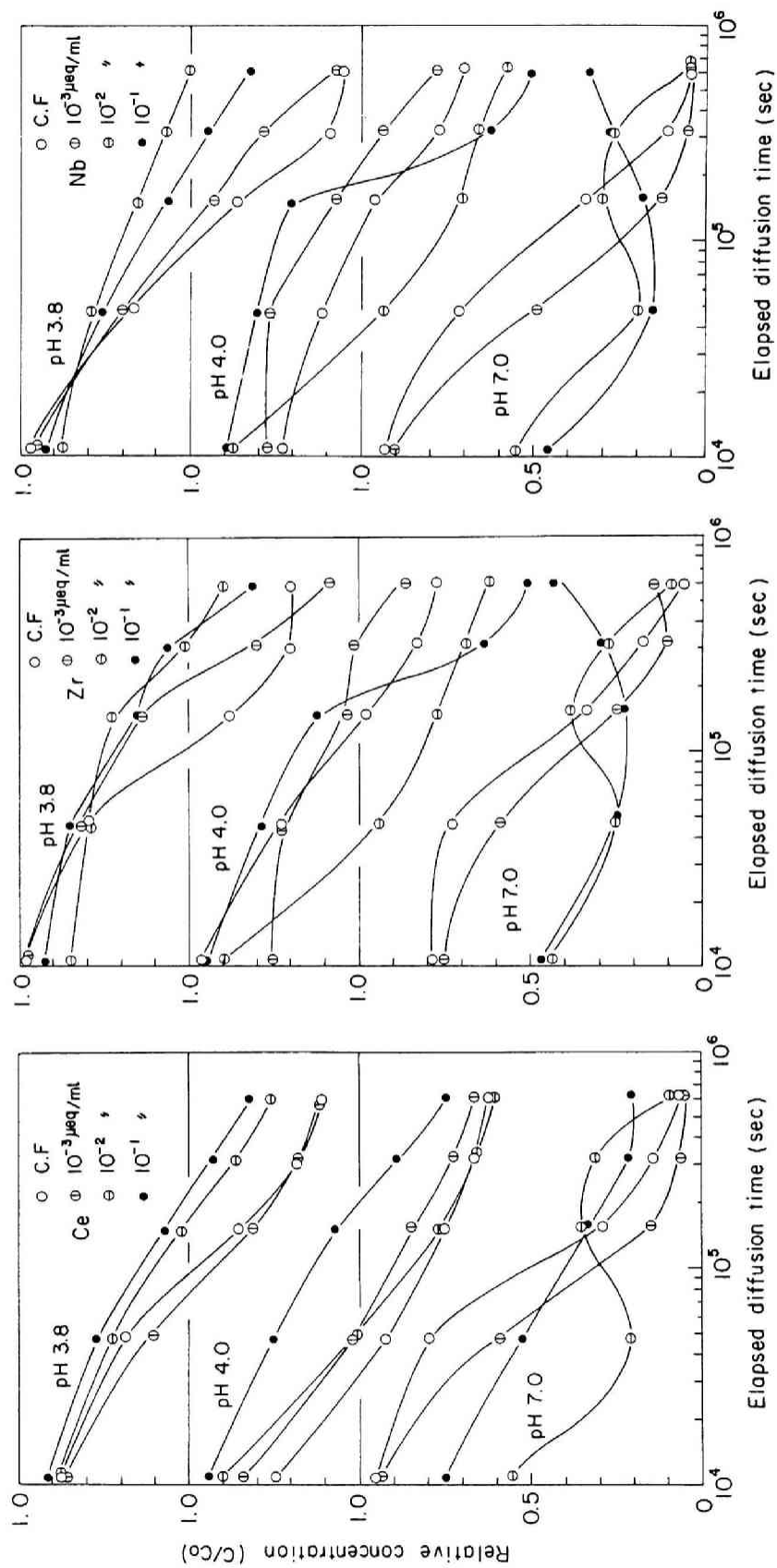


Fig. 3-12 Concentration profiles for Ce, Zr and Nb in the upper reservoir, obtained for 7 days of diffusion time.

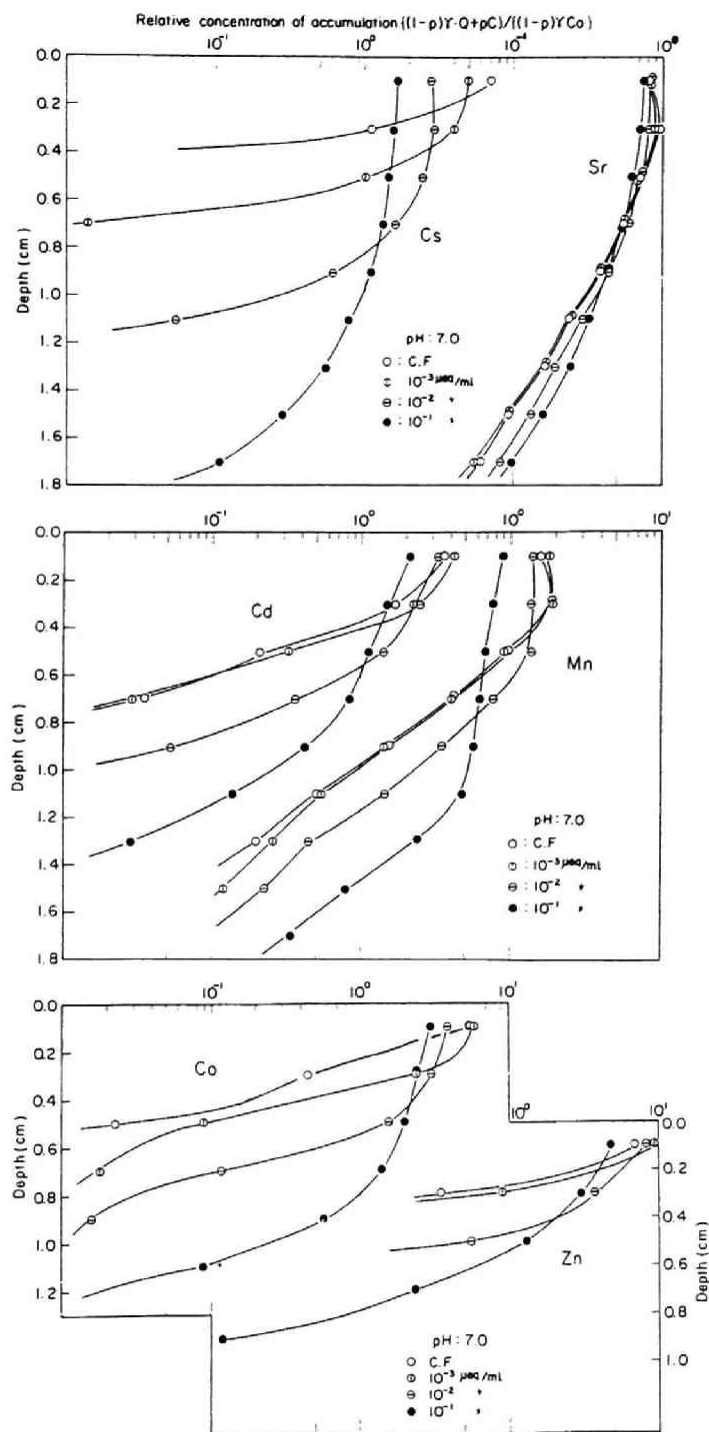


Fig. 3-13 Concentration profiles of accumulation for Sr, Cs, Mn, Cd, Co and Zn along the substratum of Toyoura sand, where the tracer solution is adjusted to 4 kinds of concentration by adding the carrier.

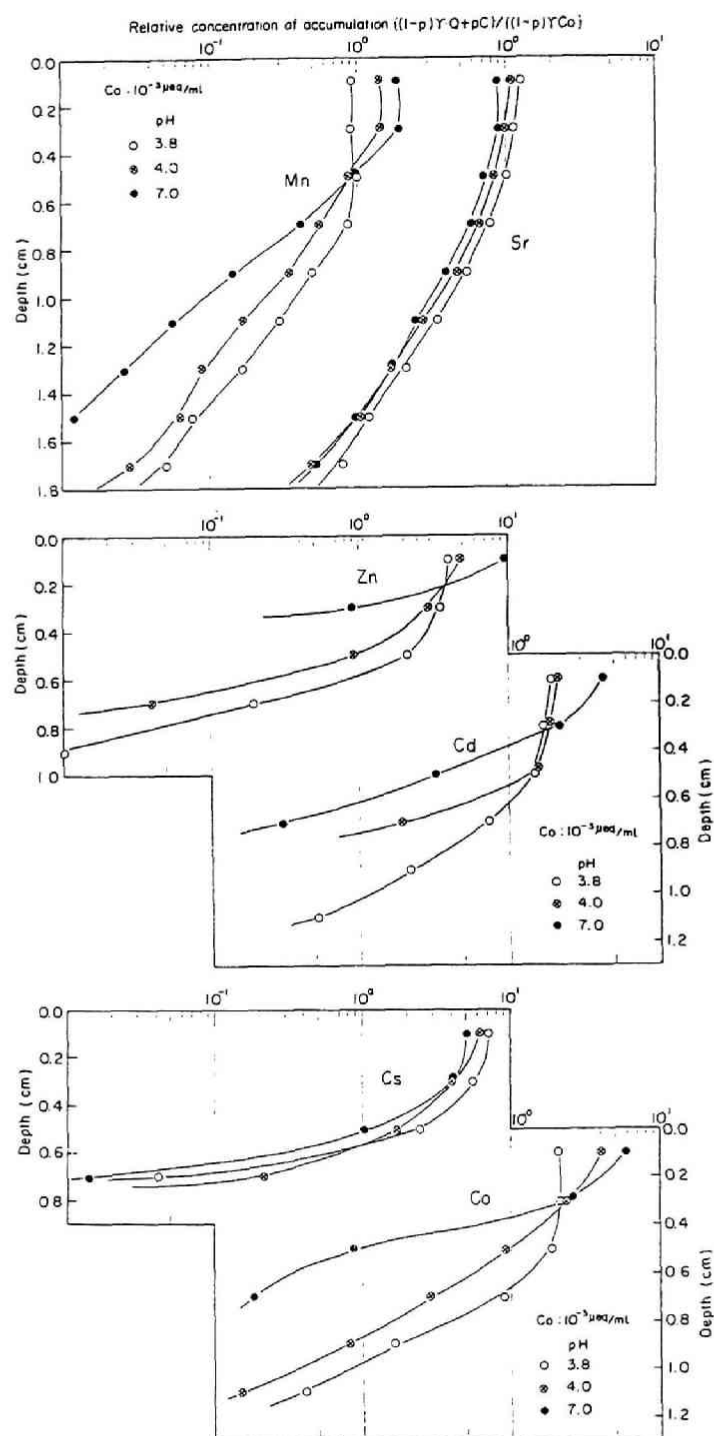


Fig. 3-14 Concentration profiles of accumulation for Sr, Mn, Zn, Cd, Co and Cs along the substratum of Toyoura sand, where the pH of tracer solution is adjusted to 3.8, 4.0 and 7.0 respectively.

うに砂層内吸着濃度分布も担体濃度依存性が小さい。Csはこれとは異なる傾向を示し、液相濃度変化および吸着濃度分布ともに担体濃度の影響が大きい。

Fig.3-14によればpH3.8~7の範囲で溶存形態が一定と考えられるアルカリおよびアルカリ土類金属のCsとSrは上層液初期濃度が一定であれば吸着分布のpH依存性は最も小さい。そしてZn、Coなど遷移金属元素などはpHが高くなるにつれて吸着分布フロントの砂層内への拡散深度は小さくなる。この現象はpHが高くなることによる加水化物生成の影響とも考えられるが今後、さらに検討する必要がある。

以上は実験結果のみに基づいて放射性核種をトレーサーとして金属元素の上層液濃度変化および砂層内吸着分布を求めたが、これらの挙動を一般的に取扱うためには前述した移行モデルと実験結果を比較・検討することが必要となる。

2) 吸着モデルの検討および砂層内における見かけの拡散係数の算定

多孔性媒質内でのイオンもしくは分子の移動が拡散フラックスに基づくものとして表されることを3.2で推論したが、拡散物質が媒体に吸着される場合も同じような相似性の成立することが推定されるため、この場合の挙動予測の精度は吸着モデルの妥当性に帰結する。そしてこれを検討するには3.3.3.2に述べた2つの見かけの拡散係数(α_1 、 α_2)の測定法に対応して2つの方法が考えられる。第1はDe、 K_1 などの定数を(3-15)式に代入して得られる α_1 を用い、吸着分布の計算値を実測値と直接比較する方法である。第2は一連の拡散期間における上層液の濃度変化 C_i/C_0 に対して得られる α_2 の変動を検討する方法である。この場合の手順は以下のように行う。

- i) 一連の拡散実験において拡散時間 t_i での α_{2i} の平均値(以下、 α_2 と記す)を算出する
- ii) t_i に対応する C_i/C_0 を、(3-23)式において t_i 、De、Hおよび α_2 から得られる η_i に対してプロットする
- iii) 得られたプロットを(3-24)式から算出される理論曲線(Fig.3-7、 $\xi=0$)と比較する。

この場合、等温吸着式を仮定した拡散物質の移動がモデルに従うならば α_{2i} はどの時間 t_i に対しても同一になり、従ってiii)のプロットは理論曲線と一致するが、モデルに従わないものほど理論曲線とプロットとの変位が大きくなり、その不整合性が明らかになる。

Fig.3-15には実測した砂層内吸着分布(上層液pH4)を、(3-12)、(3-15)および(3-21)式から計算した理論曲線 $\{(1-p)\gamma Q + pC\} / (1-p)\gamma C_0$ と直接に比較した結果を示す。この図において実線は、 α_1 を求めるための拡散実験の終了後に、4種類の初期担体濃度にたいして得た分配係数 K_1 の範囲内でこれをパラメーターとして計算した理論曲線である。これによれば担体濃度の影響はどの元素の場合も分配係数で比較すれば3~4倍以内の程度であり、全般的に実際の吸着分布がその範囲の K_1 を用いた理論曲線により表されていることが判る。また、拡散移動の大きさの順序は $^{85}\text{Sr} \geq ^{54}\text{Mn} > ^{109}\text{Cd} \geq ^{60}\text{Co} > ^{65}\text{Zn}$ であり、この大きさの傾向はTable 3-13に掲げた α_1 の順序と一致する。

Fig. 3-16には前述した第2の方法すなわち、カラムを解体して求められる吸着分布からではなく、上層液濃度変化だけから得られる α_2 の平均値を用いて理論曲線と比較した結果を掲げる。これによれば、実測値と理論曲線との差異は小さく、これらの元素については吸着モデルの妥当性が検証された。以上、検証の方法は実験的には吸着分布を求める必要のない第2の方法が簡便であることが判る。そしてこのような方法で得た見かけの拡散係数の比 α_1/α_2 に関しては、CeやZrなどの元素では0.14~6.5と1からの変位が大きく、SrやZnなどの2価状と考えられる元素では0.6~2.8と比較的その変位が小さかった。Table 3-13(上層液初期pH4)およびTable 3-14(上層液初

期pH 7)にはこれらの比の値を担体濃度が最小(C.F.状)および最大($10^{-1} \mu\text{eq}/\text{cm}^3$)の場合について掲げた。

以上のことから2価状以外の元素の砂層内における挙動は吸着モデルを含めてさらに検討を必要とするが、2価状元素については砂層内における拡散物質の易動性を表現するパラメーターである、見かけの拡散係数を本章で提案した非定常境界条件から求める方法が有用であることが明らかにされた。

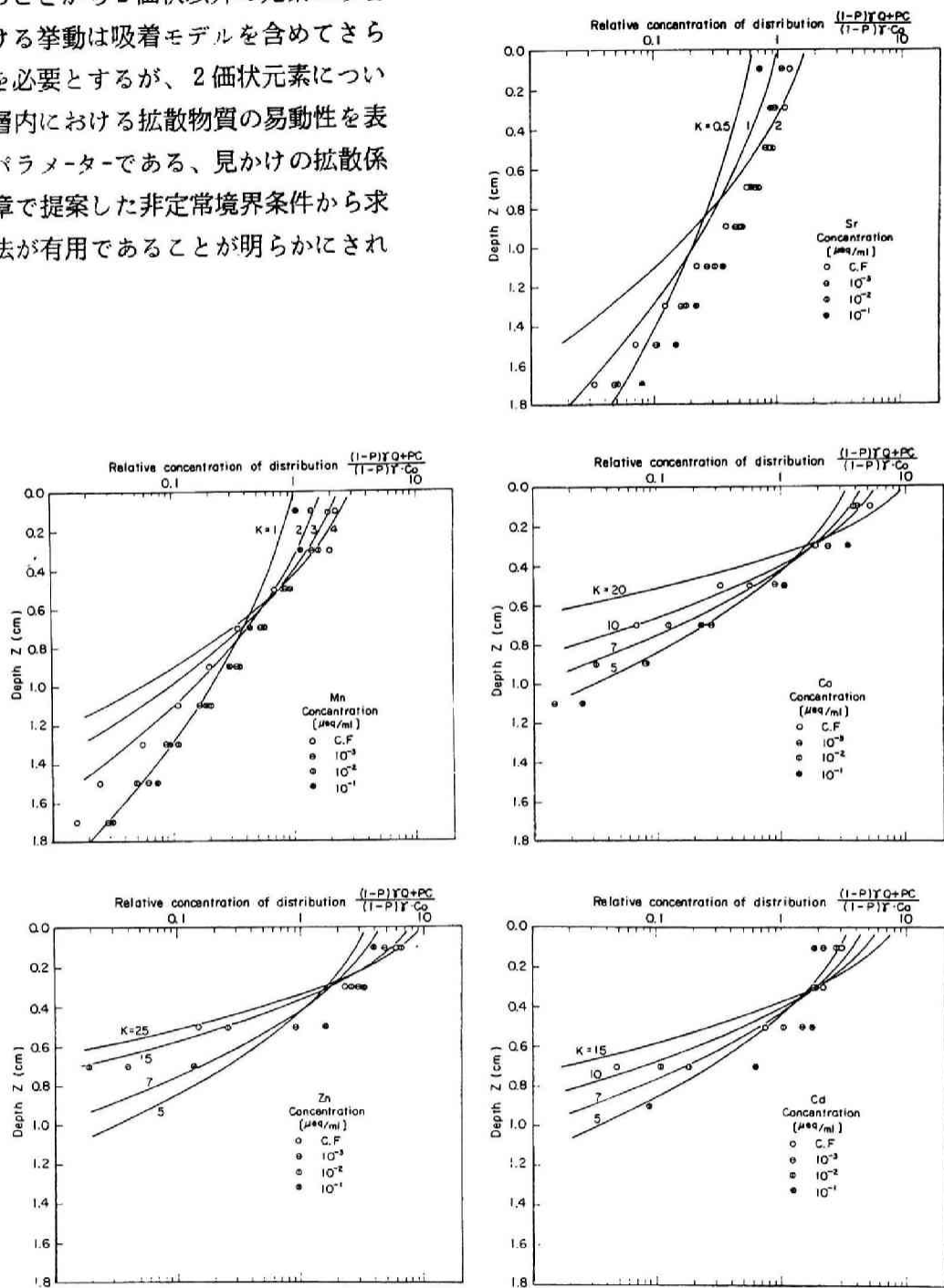


Fig. 3-15 Theoretical and experimental distributions of accumulation for several elements along the substratum of Toyoura fine sand (pH : 4).

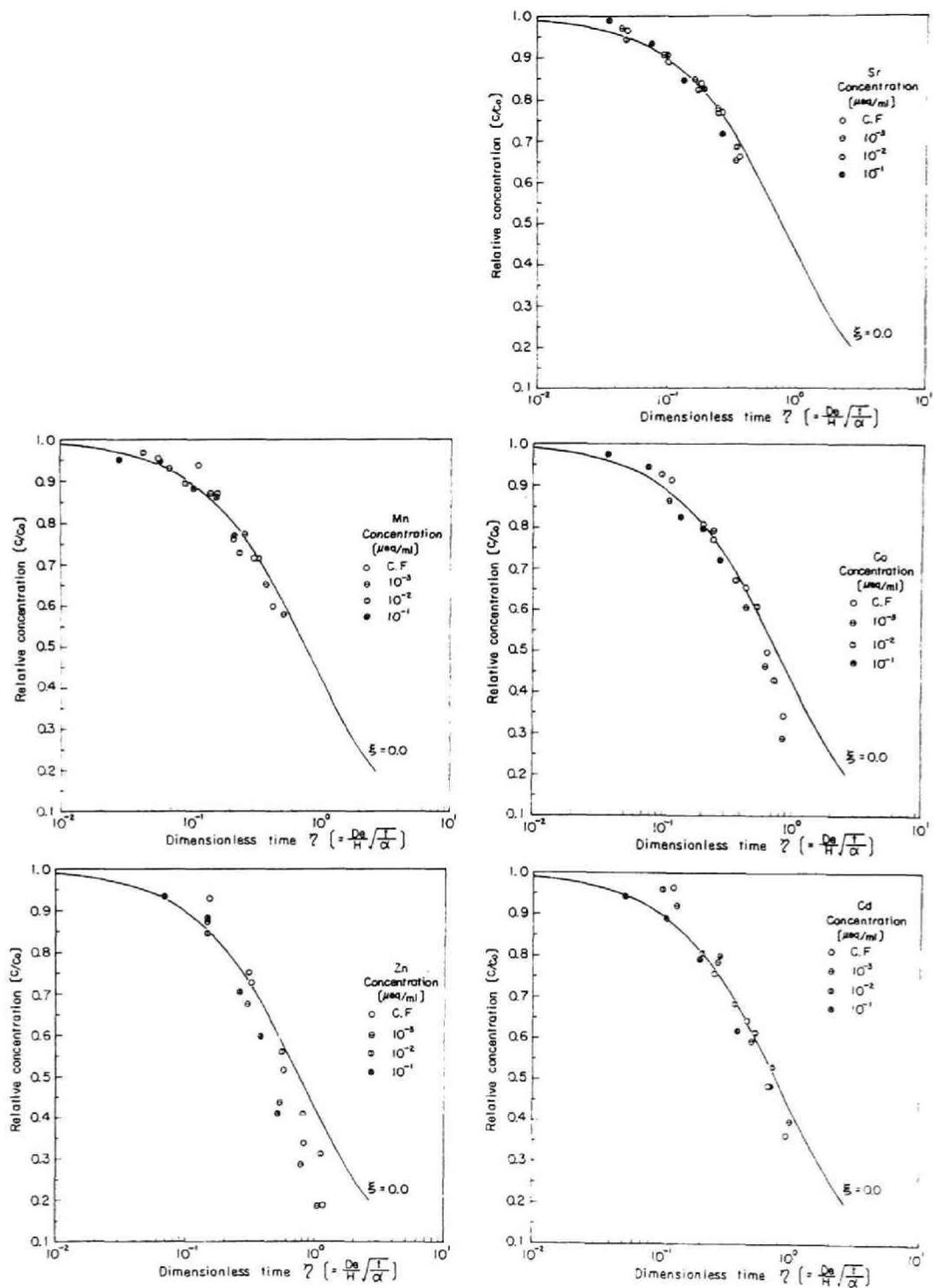


Fig. 3-16 Theoretical and experimental concentration profiles in the upper reservoir for several elements vs. dimensionless time τ (pH 7).

Table 3-13 Apparent diffusion coefficients of elements in a sandy sediment obtained according to the procedure of two methods.

pH=4.0±0.2		(α ₁ , α ₂ ; ×10 ⁻⁸ cm ² /sec)									
		Cd	Ce	Hg	Sr	Ru	Cs	Zr	Mn	Zn	Co
C.F	α ₁	7.9	0.9	3.9	32	5.1	0.5	4.3	16	3.3	4.3
	α ₂	4.2	0.5	0.7	27	2.0	0.6	1.9	14	3.7	3.0
	α ₁ /α ₂	1.9	1.8	6.5	1.2	2.6	0.86	2.3	1.1	0.89	1.4
10 ⁻¹ (μeq/ml)	α ₁	20	1.4	0.2	64	0.6	13	0.4	42	7.3	7.9
	α ₂	7.5	2.1	0.7	24	2.8	2.3	2.9	30	9.9	6.7
	α ₁ /α ₂	2.7	0.67	0.29	2.7	0.21	5.7	0.14	1.4	0.74	1.2

$$\alpha_1 = \frac{D_e}{p + (1-p)\gamma \cdot K} \quad \alpha_2 = \frac{\sum \frac{D_e^2 \cdot i}{H^2 \eta^2 i}}{I}$$

Table 3-14 Apparent diffusion coefficients of elements in a sandy sediment obtained according to the procedure of two methods.

pH=7.0±0.3		(α ₁ , α ₂ ; ×10 ⁻⁸ cm ² /sec)									
		Cd	Ce	Hg	Sr	Ru	Cs	Zr	Mn	Zn	Co
C.F	α ₁	6.6	1.9	1.9	50	4.0	0.6	2.0	23	1.6	4.1
	α ₂	2.8	3.8	—	18	3.2	0.9	1.3	13	1.8	3.0
	α ₁ /α ₂	2.4	0.5		2.8	1.3	0.67	1.5	1.8	0.89	1.4
10 ⁻¹ (μeq/ml)	α ₁	16	0.5	2.0	34	—	3.9	—	51	8.7	3.1
	α ₂	18	1.2	4.7	60	7.1	18	—	53	5.2	1.4
	α ₁ /α ₂	0.89	0.42	0.43	0.57		0.22		0.96	1.7	2.2

$$\alpha_1 = \frac{D_e}{p + (1-p)\gamma \cdot K} \quad \alpha_2 = \frac{\sum \frac{D_e^2 \cdot i}{H^2 \eta^2 i}}{I}$$

3.4 結 語

本章では重金属もしくは放射性物質などの環境汚染物質が湖沼や沿岸海底、さらには海洋投棄処分場の結果として深海底などに投棄された場合を想定し、底質土層内における汚染物質の分子拡散に基づく挙動に関する研究を論じた。3.1においては、このような研究を定量的に取扱う必要性について述べた。そして底質土に吸着される汚染物質の挙動を検討するまえに、3.2では媒体への吸着が無視できるH₂Oおよび³⁶Clをトレーサーとし、種々の充填材に対する有効拡散係数を求めた。その結果、空隙率が同じ充填材でも粒径が小さくて比表面積が大きいものの有効拡散係数は小さくなる傾向のあること、圧密の進行していない細土よりも粒径が不均一で屈曲度の大きい壤土の有効拡散係数は小さくなることなどが明らかにされた。さらに、経時変化として求めた有効拡散係数の値がほぼ一定であることから、多孔性媒質での非吸着性物質の挙動も単なる液中での拡散則が適用できることなどが確認された。

3.3では、はじめに内陸における土壌の重金属汚染を従来の研究と併せて概観し、つづいて実験結果と比較しやすい非定常境界条件を導入した汚染物質に対する底質層への移行モデルから、それらの挙動の基礎的なパラメータとなる見かけの拡散係数を求める方法の提案およびモデルの検討を行った。そしてこのような現象を上述した条件での理論解と比較するために拡散実験を行った。その結果、1価および2価状元素と考えられる¹³⁷Cs、⁸⁵Sr、⁵⁴Mn、¹⁰⁹Cd、⁶⁰Coおよび⁶⁵Znなどの砂層内吸着分布と上層液濃度変化はそれぞれ理論解と比較できる妥当な結果を得たが、多価イオン状と考えられる¹⁴⁴Ce、⁹⁵Zrおよび¹⁰⁶Ruなどは被吸着能が大きくて明瞭な分布が得られないことおよび理論曲線からの変位が大きいことなどから、本章で提案した移行・吸着モデルの検討および挙動予測は今後の課題として残した。しかしながら2価状元素については砂層内における吸着分布フロントの易動度が見かけの拡散係数(α_1)の大きさの順序と一致する。そして本章で提案した拡散層上層液の濃度変化測定から得られる見かけの拡散係数(α_2)は、砂層吸着濃度から求められる α_1 と類似した値であることから非定常境界条件を用いて α_2 を得る本方法の有用性が明らかにされた。また、このような手法の応用例として実際に底質土汚染の評価が必要である湖沼や沿岸海底の領域では、可能な限り不攪乱試料をカラムに採取して本章で述べた手順に従って始めに非吸着性物質をトレーサーとして有効拡散係数を求め、つづいて着目する汚染物質の拡散実験から上層液濃度変化に基づいて見かけの拡散係数を算出すれば、底質層内への移行を定量的に評価することが可能である。

参 考 文 献

- 1) I A E A : Method of surveying and monitoring marine radioactivity, Safety Series No.11(IAEA), 1965.
- 2) N I R S : Radioactivity survey data in Japan, NIRS-RSD-39, 1974.
- 3) 長屋 裕 : 海底堆積物汚染の評価における問題点、第2回放医研環境セミナー、報文集(NIRS-M-10)、p.22、1975.
- 4) Barber,S.A. : On the mechanism governing nutrient supply to plant roots growing in soils, Int. Congr. Soil Sci., Trans. 9th(Adelaide, Aust.)II p.243 1968.
- 5) Olsen,S.R. and W.D.Kemper : Movement of nutrients to plant roots, Advan. Agron. Vol.20, p.91 1968.
- 6) Oliver,S. and S.A.Baber : Mechanism for the movement of Mn, Fe, B, Cu, Zn, Al and Sr from one soil to the surface of soybean roots, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Vol.30, p.468 1968.
- 7) 寺島 泰 他 : セメント固化体中 ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co の溶出機構について、土木学会論文報告集、第201号、p.51 1972.
- 8) 寺島 泰、岩井重久、井上頼輝、福井正美 : 放射性廃棄物固化体中の放射性核種の溶出に関する研究—モルタルその他の多孔体中におけるイオンの有効拡散係数、保健物理、Vol.5, p.13 1970.
- 9) Graham-Bryce,I.J. : Self-diffusion of ions in soil, I. Cations, J.Soil Sci., Vol.14, p.188 1963.
- 10) Husted,R.F. and P.F.Low : Ion diffusion in bentonite, Soil Sci., Vol.77, p.343 1954.
- 11) 外島 忍 : 電気化学、朝倉書店、p.261 1965.
- 12) PhillipsR.E. and d.a.Brown : Ion diffusion; II. Comparison of apparent self and counter diffusion coefficients, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Vol.28, p.758 1964.
- 13) 岩井重久 他 : 放射性廃棄物の固化処理—固化体中核種の拡散と有効拡散係数の測定法について、土木学会年次学術講演会講演概要集(II)、p.581 1968.
- 14) Sheideggar,A.E. : The physics of flow through porous media, Univ. Toronto Press, p.19 1960.
- 15) 福井正美 桂山幸典 : 飽和多孔性媒質内における分子の拡散および分散現象に関する研究、土木学会論文報告集、第246号 p.73 1976.
- 16) ゲラ-シモフ : 土壤地理学の基礎、築地書店、p.67 1967.
- 17) 天正 清 : 土壤植物系における核分裂生成物の行動、土壤肥料学会誌、第29巻、p.515 1959.
- 18) 日本土壤肥料学会誌 : 近代農業における土壤肥料の研究、湛水土壤・水稻系における微量無機成分の挙動に関するR I技法による研究、p.65 1973.
- 19) Kobca,B.A. : ソ連土壤の微量元素、モスクワ大学出版所、1959.

- 2 0) 飯村康二 : 土壤中のカドミウムの形態と水稻による吸収、近代農業における土壌肥料の研究、養賢堂、p.46 1973.
- 2 1) Duursma,E.K. and C.Hoede : Theoretical experimental and field studies concerning molecular diffusion of radioisotopes in sediments and suspended solid of the sea, Part A, Netherlands J. of Sea Research, Vol.3(3), p.423 1967.
- 2 2) DuursmaE.K. ANDC.J.Bosch : Ibid., Vol.4(4), p.395 1970.
- 2 3) Brown,D.A., B.E.Fulton and R.E.Phillips : Ion exchange diffusion ; I. A quick-freeze method for the measurement of ion diffusion in soil and clay systems, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Vol.28, p.628 1964.
- 2 4) Lindstrom,F.T., L.Boesma and H.Gardiner : 2, 4-D diffusion in saturated soils; A mathematical theory, Soil Sci., Vol.106, p.107 1968.
- 2 5) Choi,S.K., et al. : Diffusion of cattle manure solution through a wet porous stratum with reaction, Water Air and Soil Pollution, Vol.1, p.390 1972.
- 2 6) Crank,J. : Mathematics of diffusion, p.21, Clarendon Press, 1975.
- 2 7) 福井正美 桂山幸典 : 底質土層における長寿命放射性核種の拡散について、土木学会第29回年次学術講演会概要集(II)、p.572 1974.
- 2 8) 桂山幸典、筒井天尊、西牧研壮、福井正美 : 飽和多孔性媒質内における放射性核種の分散および拡散現象について、昭和49年度文部省科学研究費、特定研究(1)「環境汚染制御」研究報告書、1975.
- 2 9) 福井正美、桂山幸典 : 海底砂層内における放射性核種の拡散、保健物理学会第11回研究発表会要旨集、p.53 1976.
- 3 0) Malcom,R.L. and V.C.Kennedy : Rate of cation exchange on clay minerals as determined by specific-ion electrode techniques, Soil Sci. Soc. Amer. Proc. Vol.33, p.243 1969.
- 3 1) Halaszovich,S., M.Laser, E.Merz and D.Thiele : FIPS - A process for the solidification of fission product solutions using a drum drier, Management of radioactive wastes from the nuclear fuel cycle, IAEA and OECD(NEA), Vol.1, IAEA-SM-207/19, p.317 1976.
- 3 2) 福井正美、桂山幸典 : 飽和砂層内における放射性核種の挙動に関する研究(I)——底質砂層内におけるイオンの拡散係数について、保健物理、Vol.11, p.105 1976.

第4章 飽和土壤水中における 放射性核種の移動に関する研究

4.1 概説

原子力施設から放出される恐れのある放射性核種は、前章に述べたような湖沼や海底の底質土だけではなく、土壤水中に混入して環境汚染を生じさせることが考えられる。近年、低レベル放射性廃液貯留槽もしくはその配管の破損により、数ヶ月に渡って放射性廃液が土壤および地下水中へ漏水して環境を汚染した事例¹⁾²⁾や30000Ci(7600ℓ)もの再処理廃液による土壤汚染³⁾も報告されており、今後もこのような事故は原子力施設の増加および施設の老朽化により多くなるものと予想される。このように放射性核種が地中に放出されるとき、放出地点が地上であればそれは初期には地下水面上の不飽和土壤水帯に浸透して地下水面に到達し、その後地下水流により水平方向に輸送されるが、放出地点が地中に埋設された地下水面の近傍であれば鉛直方向の浸透過程を経ずに地下水を汚染する。鉛直方向の浸透過程では放射性廃水の化学的性状や放出形態などにもよるが、放出されたものの多くは土壤の有する陽、陰イオン交換および分子吸着などにより捕捉され、環境汚染の観点からは安全サイドの過程となる。したがって、本章では水平方向での飽和地下水帯における放射性核種の吸着および移動を想定し、主としてバッチ法およびカラム法により実験的にそれらの挙動を検討する。

一般的に環境水圏における放射能汚染を対象とする場合は、はじめにその空間的および時間的なスケールを考慮する必要がある。長期的かつ広範囲な対象については、それは地球全体の汚染に関する問題となり、拡散現象を扱うような物理モデルでの汚染の予測は不可能である。他方、対象を局所的に考えた範囲での環境水圏における汚染予測に対しては、現象に忠実な物理モデルを用いれば精度の高い結果を得ることもできるが、自然現象は複雑であり、精密なモデルを用いるにつれてシステムにおける方程式の数や次元が多くなり、シミュレーションにおいて計算機の記憶容量と計算時間に関して実用性に欠けることにもなる。したがって、局所的な自然現象でもそれを複数の単純なサブシステムに分離し、それらの結果を総合する方向での研究が指向されるべきであろう。飽和土壤水中における放射性核種の挙動に関する本章での基礎的な研究も、このようなサブシステムの1つとしての砂層を想定して行うものである。

4.2 土壤の特性

4.2.1 緒言

土壤水中における放射性核種はイオン状、分子状、無機物的および有機的な膠質状などの形態を取り、吸着および脱離過程を繰り返しながら移動する。この場合、その易動性は土壤の種類(鉱物種およびその精粗)、すでに土壤に吸着されている置換態イオン種、土壤水中溶存物質とその化学形態およびそれらの成分比率、酸化還元状態、土中気象さらには地下水流などにより影響される。

一般的な地層では、地表面付近には腐植に富んだ土壤が堆積する。そして地下水面が深い場所では土壤水が自由水として浸透して、可動性の無機物もしくは有機物に富んだ粘性土壤が集積する。通常、 NaCl 、 Na_2CO_3 、 Na_2SO_4 、 MgCl_2 および $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ などの単塩は移動しやすく、 SiO_2 化合物、

Fe, Al, Mnの酸化物、腐植質および鉱物などは移動し難い。そして、これらの物質の集積する傾向は溶解度の大きい化合物は深部に、小さいものは浅部に層を形成する。例えば炭酸塩層はセッコウ層より上部に、また三二酸化物は石灰よりも上部に集積する⁴⁾。このように、土壌と土壌水中化合物間の反応やそれらの特性が土壌水中における放射性物質の挙動にとくに大きな影響を及ぼすと考えられるので、次項では土壌特性および溶存物質の吸着特性について概説する。

4. 2. 2 土壌の生成およびその構成物質

土壌無機成分の起源は基本的にはその下部に位置する岩石であることは周知の事実であり、これは母岩と称されている。これは、その生成過程から次の3種類に群別される⁴⁾。

1) 塊状結晶質岩

深成岩(貫入岩)と火山岩(噴出岩)に代表されるマグマ起源によるものと変成作用起源による岩石である。これは一般的に酸性岩と塩基性岩に区別されている。前者(花崗岩、流紋岩、石英安山岩など)は石英、長石を多量に含み、 SiO_2 含量に富むが Al_2O_3 や Fe_2O_3 含量に比較的乏しい。また、塩基性岩(ハンレイ岩、玄武岩など)は SiO_2 に乏しく、石英を含まずアルミニウムや鉄に比較的富んでいる。

2) 固結堆積岩

塊状結晶質岩その他の岩石の崩壊産物、物理、化学、生物学的沈澱物、火山噴出物などが堆積し、その自重により固化、膠結などの作用を受けて生成される岩石である。この岩石は比重により3種の岩石(レキ、砂、シルト)と石灰岩とに区別されている。

3) 非固結堆積岩

おもに第4紀層にみられる地質学的年代の新しい岩石である。これは一般的に固化、膠結による変化の程度が低く、大半は風化作用と微生物による土壌生成作用により造形されたものである。

結局、土壌物質は上述した岩石に由来する鉱物に代表される無機物および下等、高等生物の活動による有機物に大別できる。このうち、前者は土壌に占める重量比率が、もっとも腐植に富む表層でも90~95%以上である。そしてこの無機物は生成過程から塊状結晶質岩起源の一次鉱物と、一次鉱物の分解により生成される二次鉱物とに分類される。これらのうち主な鉱物は以下のとおりである。

1) 一次鉱物

i) 酸化鉱物

石英(SiO_2) : 風化に対して抵抗力のある安定な鉱物で、土壌の主要な構成材料を成している(40~60%以上)。

赤鉄鉱(Fe_2O_3) : 風化作用を受けやすい無水酸化物。

磁鉄鉱(Fe_3O_4) : 赤鉄鉱と性質は類似している。

コランダム(Al_2O_3) : 土壌中には粒状で含まれる。

ii) ケイ酸塩鉱物

メタケイ酸(H_2SiO_2)および正ケイ酸(H_4SiO_4)の塩類であり、土壌中には前者は5~15%、後者で1%未満含まれる。

メタケイ酸塩鉱物 : CaSiO_3 , MgSiO_3 , FeSiO_3

正ケイ酸塩鉱物 : Mg_2SiO_4 , MgFeSiO_4 , Fe_2SiO_4

iii) アルミノケイ酸塩鉱物

アルミノケイ酸($\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$, $n=2,4,6$)はそれぞれのカルシウム、ナトリウムおよびカリの塩類鉱物を形成する。そし

てこれらは長石類とよばれ、土壌の構成材料をなすが風化をうけやすい。雲母類もこの塩類に属する酸性塩である。これらは土壌中に約10 %含まれている。

iv) 硫化鉱物 * 土壌中には0.2~0.5 %含まれ、通常 FeS_2 の形で存在する。

v) リン酸塩鉱物 リンとフッ素の供給源であり土壌中には0.3~0.5 %含まれている。

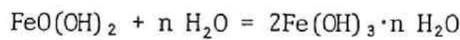
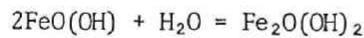
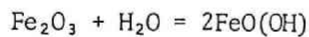
以上の他にもZr, Ti, Mn, Crなどを含む一次鉱物が少量存在する。

2) 二次鉱物

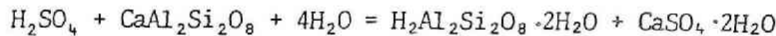
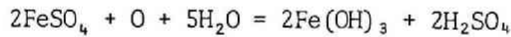
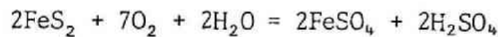
一次鉱物は水、酸素、二酸化炭素などにより主として化学的な風化作用を受け、この中で種々の微生物も影響を及ぼす。それは、分解により二酸化炭素が生成され、土壌水のpHを低下させ、さらに鉱物の分解が促進される。

化学的な鉱物への作用には水和、酸化および分解作用がある。

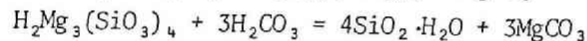
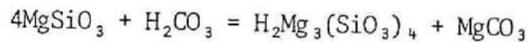
水和作用



酸化作用



加水分解作用 二酸化炭素溶解によるpH低下から一次鉱物の陽イオンが水素イオンに置換され、中性塩が酸性塩と炭酸塩に変化する。



このような風化作用により粘土鉱物が生成されていくが、その主なものは種々の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比と不定の水分子を含む非晶質であるアロフェン、カオリナイト属、ハロイサイト属、モンモリロナイト属およびイライト属である。これら粘土鉱物の詳細についてはここでは言及しないが、これらが水中のイオンを吸着する主な鉱物であることから、その特徴を略述する。

粘土鉱物結晶の基本単位はケイ酸層とアルミナ層⁵⁾であり、前者はSiの1原子のまわりを4個の酸素原子が正四面体をなし、後者はAlの1原子のまわりを6個の酸素もしくは水酸基が八面体を形成したものである。

i) カオリナイト属

ケイ酸層とアルミナ層が一層ずつ結合して結晶単位をなしており、その構造は単純である。

層位間隔は約7 Åで⁶⁾その間に水やイオンは入りにくく、化学式は $(\text{OH})_8\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{10}$ で示される。

ii) ハロイサイト属

カオリナイト属に類似したものであるが、それより原子配列が乱れており水分子を含んでいる。層位間隔は約10 Åである。

iii) モンモリロナイト属

モンモリロナイトは2つのケイ酸層の間に1つのギブサイト($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)の層が挟在する形を有し、また水分子も含んでおり、3層型(もしくは2:1格子型)と呼ばれている。結晶単位の大きさはその含水量により10~20 Åの値をとる。この鉱物の特色としては層間に多くの陽イ

オンが入りこみ、Si(4価)の一部がAl, Pなどで置換され、Alの一部がMg, Fe, Ni, Liなどで置換されることである。したがって、高い原子価のものを低いもので置換するため、マイナスの原子価が余剰になり、 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ および H^+ などの陽イオンを吸着することが可能となる。モンモリロナイトはベントナイトの主成分となっている。

iv) イライト属

この結晶構造はモンモリロナイトによく類似しており、3層型である。イライトでは Si^{4+} の一部が常に Al^{3+} で置換され、この余剰原子価により2つの結晶間に K^+ が固定されている。このためモンモリロナイトのように膨張を起こさないし、塩基性置換容量も少ない。

v) パーミキューライト

土壌中に含まれることは少ないが、結晶構造はモンモリロナイトに類似している。しかしながら、塩基置換容量はモンモリロナイトより大きい。この鉱物の特色は K^+ もしくは NH_4^+ 層内に取りこむと、両側の格子を引き付けるため層間隔が縮小し、他のイオンで置換されない（固定化現象）ことである。結局、パーミキューライトはモンモリロナイトとイライトの中間の性質を示す。

vi) アロフェン属

火山灰中に多く含まれ、一部結晶化したものも含むがケイ酸4面体、アルミナ8面体もしくはリン酸4面体の層が不規則に結合した鉱物であり、風化によりハロイサイトへ移行すると考えられている。粘土鉱物の置換容量はこのように結晶格子内のイオン置換による余剰負電荷の中和現象によるものであるが、これ以外に結晶破端で遊離している SiO-H (シラノール基)の H^+ イオンが置換能を有することにもよる。しかしながら一般的にこの吸着能は小さい。

上述した粘土鉱物の標準塩基置換容量をTable 4-1⁶⁾に掲げる。

以上には土壌の生成過程とその構成粒子について概説したが、次項では土壌微粒子がイオンもしくは分子を吸着する物理、化学的特性について述べる。

Table 4-1 The peculiar values of cation exchange capacity for some clay minerals.

Clay minerals	Cation exchange capacity (meq/100 g)
Montmorillonite	60 ~150
Vermiculite	100 ~150
Illite	10 ~ 40
Kaolinite	3 ~ 16
Halloysite	5 ~ 10
Hydrated Halloysite	40 ~ 50
allophane	10 ~ 60

[Quoted from ref.(6)]

4. 2. 3 土壌コロイドの物理、化学的特性

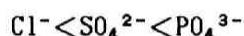
土壌はその粒子中に非常に細分化された微粒子を含んでいる。その微粒子は土壌水中に分散し、コロイド粒子と呼ばれている。これは一般的に普通のろ紙によってこし分けられる粗粒子よりは小さいが、原子や小さい分子よりは大きい。コロイド粒子は $10^3 \sim 10^9$ 個の原子から構成され、その粒径は $10^{-4} \sim 10^{-6}$ mmである⁴⁾。土壌中では腐植質、Fe、Al、Mn、Siなどの加水酸化物およびアロフェン、モンモリロナイトなどの粘土鉱物がコロイド粒子を構成している。コロイドには同じ分子の集まりである分子コロイドと、異なる分子の集合体であるミセルコロイドに分類され⁷⁾、土壌コロイドは後者に属することは明らかである。そしてこの土壌コロイドが水中の分子やイオンを吸着する能力を有している。土壌中での吸着現象には大別して3種類すなわち物理的(無極性)吸着、化学的吸着および物理化学的(極性)吸着^{4) 6)}が考えられる。物理吸着は粒子表面のエネルギーを小さく保つため溶液相における溶質濃度を低下させる現象により生じ、化学的吸着は粒子表面での置換反応の結果として不溶性塩類が生成するために生じる。たとえば



物理化学的吸着は分子全体を吸着するのではなく、いわゆるイオン交換反応である。土壌コロイドミセルはコロイド粒子(核)とその表面の電気二重層より成っている。電気二重層はさらに内がわの電位決定イオン層(たとえば SiO_3^-)、その外側の非拡散イオン層および最外殻の拡散イオン層に分類されている⁶⁾。物理化学的吸着が生じるのは、このミセル内の外側2つのイオン層が分散媒中の他の同符号帯電イオンと置換されるためである。またこのミセルは分極力により水分子を吸着して水和している。そしてこの水和の程度によりイオンを吸着する能力が変わる。一般的に陽イオンがコロイド粒子から解離する順序は次のような離液系列に従う。



水素イオンは原子量が少ないにもかかわらず水和度が低いため粒子に吸着されやすく、上記順序の一般的原則(吸着力は原子価の増加 および同じ原子価のイオンでは原子量の増大とともに大きくなる)には従わない。陰イオンの陽性膠質に対する置換浸入力については次の順序であるとされている。



以上のように土壌は種々の物理的、化学的特性を有した鉱物や有機物が様々な配合状態で混合されているため、以下の実験的研究では土壌の主成分と考えられる石英を多く含有した豊浦標準砂を統一して用い、土壌の種類を除いた他の影響因子による挙動の変化を検討する。

4. 3 放射性無機陰イオンの細砂への吸着および脱離

4. 3. 1 緒言

環境土壌水中における種々のイオンまたは分子の挙動は、従来、土壌改良のための施肥法^{8) 9)}および土壌物理^{10) 11)}に関連する研究分野でなされてきたが、最近では産業廃水や放射性物質による環境汚染評価の観点から衛生工学^{12) 13)}および保健物理分野^{14) 15)}においても行われてきている。

放射性物質が土壌水を媒介にして環境汚染を生じさせる可能性は、廃水の放射性物質濃度に関する厳しい法的な放出規制¹⁶⁾をもってしても皆無とは考えられない。特に本節で対象とする病院やRI施設から放出されることが考えられるβ線崩壊形式の放射性陰イオンについては、連続測定式の監視水モニターを使用した場合、法で定める核種不明時の許容濃度を検知することができないた

め、低濃度の放射性廃水が一般環境水中へ放出される恐れもある¹⁷⁾。

土壌中に含まれる陰イオンの吸収置換物質としては水酸化アルミニウムや水酸化鉄があり、さらにこれらと化合しているケイ酸塩や腐植酸塩などの膠質複合体が考えられる。これらの場合は主として水酸基との置換により吸収が行われる。他方、土壌中に存在するカルシウムやマグネシウムの2つの原子価のうち1つは土壌コロイド、他の1つが陰イオンと結合することにより吸収される現象が考えられる。さらに粘土鉱物中のOH基により陰イオンが置換されることも知られている⁵⁾。

リン酸イオン、炭酸イオンおよび硫酸イオンなどの土壌への吸収は、土壌改良研究の一環として行われているが、無担体状放射性イオンのように非常に希薄な濃度で土壌水中に陰イオンとして存在する場合は、それらの溶解度から考えても施肥のような高濃度場とは条件が異なることから、必然的に挙動も同じとは考えられない。ちなみに塩類との難溶性化合物の溶解度積(濃度積)はたとえば $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaSO_4 , CaCO_3 および $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ についてはそれぞれ 5.5×10^{-6} , 1.2×10^{-6} , 4.8×10^{-9} および 3.1×10^{-23} である¹⁸⁾。

放射性ヨウ素とくに¹³¹Iを用いた土壌および水稻系における特異吸着に関する研究は、稲の開田赤枯病¹⁹⁾と関連して行われ、また¹²⁹Iはその半減期が長いことから環境中でのヨウ素の研究も重要視されている²⁰⁾。

以上のことから本節では極微量の放射性無機陰イオンが環境に放出された場合を想定し、砂層中での種々の陰イオンの易動性を簡単なカラム法による実験により検討する。

4.3.2 実験方法

4.3.2.1 拡散物質

一般的に陽イオンに比べて陰イオンの砂に対する交換容量が小さいことからその吸着量は少なく、したがって砂層内におけるその易動性は大きいと考えられている。そこで、環境水中に陰イオンが通常の化学的分析方法で検出されないほどの低濃度放射性物質の砂層内挙動を検討するために³⁶Cl, ³⁵S, ³²P, ¹⁴Cおよび¹³¹Iをトレーサ物質に選んだ。これらの溶存形態をTable 4-2に掲げる。また、廃水中に種々の塩類が混入していることを想定し²¹⁾、硫酸ナトリウム、リン酸水素ナトリウム、塩化カルシウムおよびヨウ化セシウムなどを担体として添加した場合についてもカラム実験を行った。さらに第2章で検討したように水のトレーサとして砂に吸着されずに移動するHTOも溶質の挙動比較のために用いた。Table 4-2には用いた放射性核種のβ線エネルギー、半減期およびカラムに流入させる溶液(以下原液と記す)の担体濃度も掲げた。

Table 4-2 The physical and chemical characteristics of radionuclides used as the tracer.

Tracer nuclides	³⁵ S	³² P	³⁶ Cl	¹³¹ I
Concentration of stock solution (M/l)	$<1 \times 10^{-10}$	$<1 \times 10^{-10}$	1.8×10^{-6}	$<1 \times 10^{-10}$
Chemical form	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄	HCl	NaI
Max. β-ray energy(MeV)	0.167	1.69	0.709	0.812
Half life	87.9(d)	14.3(d)	3.1×10^5 (y)	8.05(d)
Salt added	Na ₂ SO ₄	Na ₂ HPO ₄	CaCl ₂	CsI

4. 3. 2. 2 実験材料

カラムに充填する豊浦砂は土木材料の試験用細骨材としてよく用いられる標準砂であり、また帯水砂層の透水性を比較的好く代表するものとしても用いられている。この砂の平均粒径は 32、60、115および150メッシュの標準ふるいを用いて求めた結果、0.223mmであった。この石英を主成分とする砂をカラムに充填する前に蒸留水で水洗し、60℃で乾燥した。カラムには約1/2ほど水を湛水してからこの砂を少量づつ気泡が捕捉されないように攪拌しながら充填し、飽和水砂層として用いた。この場合の間隙水量の測定法は2.3.2.3で述べた。また、豊浦砂の酢酸アンモニウム法²³⁾による陽イオン交換容量は約5 $\mu\text{eq/g}$ であった。

4. 3. 2. 3 実験装置

カラム実験に用いた装置の系統図をFig.4-1に示す。この装置の特色はカラム内における流向を上向きにしたことである。その理由は、流向を通常行われているように自然流下式とした場合、砂の目づまりおよび水頭変化により流速が変動し、その破過曲線に及ぼす影響が大きいためである。使用したカラムは22cm長の透明塩化ビニル製もしくはアクリル製であり、下部には200メッシュのステンレススチール製金網を支持底としてとり付けた。さらにその下部には長さ約0.5cmの同径管を接着した。これは金網に加えて

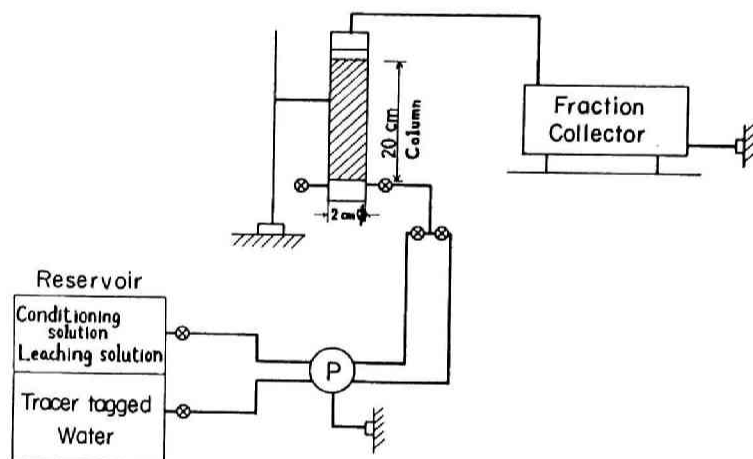


Fig. 4-1 Schematic diagram
of column experiment.

流入端での境界条件を正しく設定するためである。すなわち、一旦流入させたトレーサ-原液を溶離液によって溶出させる場合、支持底下部の溶液をそこに取り付けられた排水管から溶離液で押し流すことが可能となる。カラムの内径は初期には5cm(アクリル製)の管を用いたが、試料砂に対する吸着の程度を考慮して2cmのものに変更した。

原液の貯留水槽としては放射性トレーサ-を含んだものとそれを溶離させるための2基を併設した。前者は0.5ℓおよび後者は5ℓポリエチレン製容器である。これら溶液のカラムへの通水は6連式微量定流量ポンプを用いて行い、通水溶液の選択にはY字管とスクリュ-コックを使用した。カラムからの流出液の採取およびカラムへの通水量の計量のためにフラクションコレクターを用いた。この規格は22cm³用試験管が200本配列されたものであり、約4ℓの流出液を自動的に採取することが可能である。

4. 3. 2. 4 放射能測定法

実験に用いた放射性核種のうち β 線崩壊のみのものについては、破過曲線を得るために分割採取した1フラクションの流出液から0.5cm³をホールビペットにより採水し、2.2.3.2で述べたシン

チレータ-10cm³ に溶解させて シンチレーションスペクトロメータ-(Packard model 3003)により 10 分間測定した。トレーサ-原液の放射性物質濃度は $5 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ に調整して用いた。 γ 線を放出する¹³¹Iの砂に吸着された放射能の測定にはNaI(Tl)ウエル型シンチレーションカウンタを用いた。この場合、予め試料の採取量変化に伴う幾何学的効率 ϵ は2 cm³程度までは濃度に影響がないことを確認したので、約1 gの砂を内径1 cm、高さ5 cmの蓋つきポリエチレン製試験管に採取して測定した。また、流出液についても¹³¹Iに関しては砂と同じ条件で測定した。

4. 3. 2. 5 実験手順

本実験ではカラム法により種々の条件下で破過曲線を求めることを主目的としたが、 γ 線を放出するものは砂層の吸着濃度分布も測定した。これらの手順は以下のとおりである。

1) 砂層の充填および間隙水量の測定

内径2 cmのカラムには、はじめに支持底金網まで水を充填させ、その上に50 cm³の蒸留水をホールピペットにより投入する。ついで、100 gの砂を少量づつ10 g/2 cmの見当で20 cm長まで充填する。この場合、砂層上部に浸出した余剰の水は砂層が不飽和状態にならない程度にカラム下部から排水する。このようにして豊浦砂100 gを内径2 cm、長さ20 cmに充填した時の間隙水量は26.2 cm³、同じ長さで内径5 cmの場合は169 cm³であった。

2) コンディショニング

カラムに充填した砂層には蒸留水もしくは $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ 塩化カルシウム溶液($1 \mu\text{eq}/\text{cm}^3$)を実験にさきだって通水する。蒸留水による処理の目的は砂を充填した時の間隙水の濁りや不純物を除去するためであり、塩化カルシウムの通水処理は砂層の陰イオンをCl⁻に置換して実験条件を統一するためである。本実験ではこのようなコンディショニングを内径2 cmカラムについては1 ℓ、内径5 cmカラムについては約10 ℓ通水して行った。

3) 流出液採取量の設定およびトレーサ-原液の流入・流出法

破過曲線は一般的には流出液量に対する溶質の相対濃度(C/C_0)で表されるが、本実験でも流入量は第2章と同様にそれを間隙水量で除した無次元量 τ であらわす。この表示法の利点は、溶質が砂に殆ど吸着されないで移動するHTOの場合が $\tau=1$ で $C/C_0 \approx 0.5$ となることから、逆に砂に吸着される溶質の破過曲線での $C/C_0 \approx 0.5$ に対応する τ を求めれば、HTOに対する砂層内での移動の遅れを概算できることである。また、この表示法では流入量が無次元化されているため、溶質の移動遅れを評価する場合に、カラムの形状(直径と長さの比率)および寸法などを考慮する必要がない。したがって、本実験では採取する流出液量をカラム内間隙水量の倍数となるようにフラクションコレクターを調節した。すなわち、間隙水量が169 cm³のカラムではこの量の0.02倍(3.38 cm³)が1フラクションとなるように設定し、26.2 cm³のカラムではこの量の0.05倍(1.31 cm³)を1フラクションとして設定した。したがって、カラムへの流入量は前者では50フラクション、後者では20フラクションがそれぞれ1 τ に相当する。

以上のようにフラクションコレクターを設定し、砂層をコンディショニングしたあとカラム上部のチューブをスクリュ-コックで閉じ、支持底部の水を排水口を用いてトレーサ-原液で置換・充填させれば支持底端の境界濃度は C_0 に設定されたものと考えられる。そこで続いてカラム上部のスクリュ-コックを開いてポンプを作動させ、トレーサ-原液を流入させることにより実験を開始する。連続的に原液を注入せずに矩形波状とし、それをコンディショニング液で流出させて破過曲線を得る場合は次の手順で行う。

i) 所定量のトレーサ-原液を流入させた後ポンプを停止し、カラム上部チューブをスクリュ-コッ

クで閉じる。

- ii) 流入側に接続されているY字管を通して支持底部のトレーサ-原液をコンディショニング液により短時間のうちに押し流して置換する。このとき支持底部の流入端濃度はゼロに設定される。
- iii) カラム上部のコックを開け、カラム内に注入したトレーサ-液をコンディショニング液により砂層から溶離・流出させる。

放射性陰イオンの溶離液としては蒸留水およびコンディショニング液と同じ塩化カルシウム溶液を用いた。前者による溶離の目的は、砂層への陰イオンの吸着機構がイオン交換以外のたとえば化学反応のようなものであるか否かを判定するためであり、後者は Cl^- との交換反応を検討するためである。

4) 破過曲線の決定

以上の手順により得られる流出液フラクションの濃度(C)を測定し、流出量 τ に対する相対濃度(C/C_0)をプロットすることにより破過曲線が得られる。濃度測定は濃度勾配が急激な範囲についてのみすべてのフラクション濃度を測定し、それが緩慢な場合は測定を省略したものもある。

5) 砂層吸着濃度分布の決定

砂層内吸着濃度分布は以下の手順に従って求めた。

- i) 破過曲線を求める場合と同様に砂層をコンディショニングする。
- ii) 所定量のトレーサ-原液をカラムに流入させる。
- iii) カラム上部に設置されているシリコン栓を開け、砂層の上部に残存している液をピペットで取り除く。
- iv) カラム支持底部(流入側)の液が流出しないようにスクリュ-コックでチューブを閉じてカラムを倒立させる。この時、充填砂層は飽和含水状態にあり、倒立カラムの上部(流入側)が密閉されていることから自然落下はしない。
- v) 倒立カラム上部のスクリュ-コック(排水口側)を緩めることによりカラム上部に空気が入り、飽和砂層が下方へ移動しはじめる。この速度は砂層の自重とコックを緩める程度によって調節可能である。
- vi) v) の操作により倒立させたカラムの下部から移動しはじめた砂層を、1 cm づつ硫酸紙上に採取する。
- vii) 約 5 g づつ採取した砂層は 24 時間放置して風乾させ、混合したもの 1 g を 4.3.2.4 に述べた方法で放射能測定する。そして、3.2.3.3 に記述した方法にしたがって相対濃度で表される吸着分布(Relative concentration

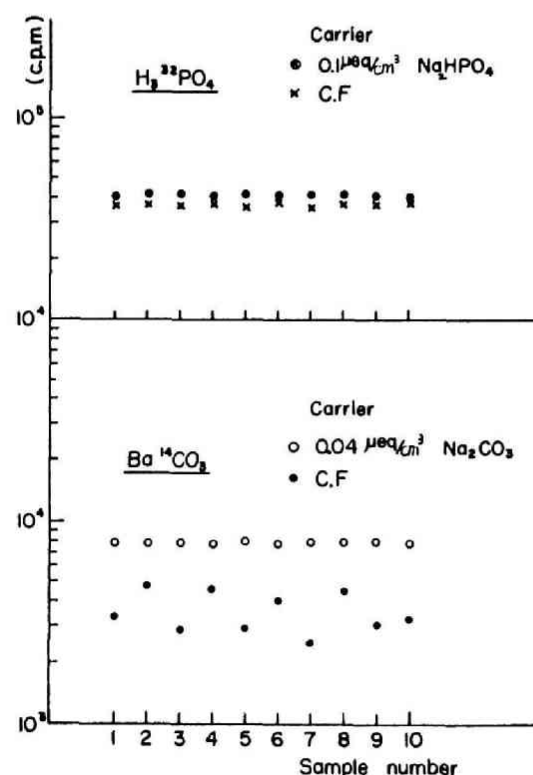


Fig. 4-2 The concentration variation due to the sampling procedure.

of adsorption) $\{(1-p) \gamma Q + pC\} / (1-p) \gamma C_0$ を求める。

以上の実験系において溶液の間隙内平均流速はほぼ $2.2 \times 10^{-2} \text{ cm/sec}$ 、室内温度は $20 \pm 2^\circ \text{C}$ 、トレーサ-原液の pH は通常 5.5~7 の範囲であった。

4.3.3 実験結果および考察

4.3.3.1 サンプリングによる放射能濃度測定誤差

実験に用いる放射性核種の溶液濃度は Table 4-2 に掲げたように非常に希薄であるため、主としてサンプリング時におけるピペットやフラクションコレクタ-試験管に核種が吸着され、実際の濃度測定にさいして誤差の原因となることが考えられる。そこで ^{32}P および ^{14}C の原液を用いて、それぞれの無担体状および担体 ($0.1 \mu\text{eq/cm}^3 \text{ Na}_2\text{HPO}_4$ と $0.04 \mu\text{eq/cm}^3 \text{ Na}_2\text{CO}_3$) を添加して調整した計 4 種類の溶液からホールピペットにより 0.5 cm^3 を 10 試料ずつ採取し、その濃度変動を検討した。その結果を Fig.4-2 に示す。これによれば、 ^{32}P の場合は無担体状および担体を添加した溶液ともサンプリングによる濃度の変動は小さい。しかしながら、どの試料についても無担体状溶液の濃度が僅かではあるが低く、吸着による濃度減少の傾向がみられた。 ^{14}C の場合はこの傾向が著しく、また無担体状溶液の濃度変動も大きかった。したがって、以下に述べるカラム実験にさいしては、無担体状放射性溶液を用いる場合、予めフラクション試験管内に注射器で 0.1 cm^3 の担体溶液を添加し試験管内壁やピペットなどによる吸着損失を少なくした。

4.3.3.2 陰イオン状放射性核種の吸着強度の検討

無機陰イオン状放射性核種が細砂へ吸着する程度を検討するため、内径 5 cm、長さ 20 cm に充填した砂層を蒸留水により水洗し、 0.6τ の原液を流入させた後、再び蒸留水により流出させた場合の破過曲線を求めた。この結果を Fig.4-3 に示す。これらのトレーサ-原液は前項の Table 4-2 に示したように、 ^{32}P 、 ^{35}S 、 ^{131}I が無担体状であり、 ^{14}C は 10^{-10} M のオーダーである。また、 ^{36}Cl でも 10^{-6} M と非常に希薄な溶液である。Fig.4-3 の結果をみれば HTO は砂にほとんど吸着されないため、その破過曲線は流れ軸方向の分散結果のみにより平坦化されており、立ち上がりの遅れる現象は観察されない。Fig.4-3 に示すようにカラムに流入させた量に対する流出量の比率がほぼ 1 に近い HTO と類似した挙動を示すのは ^{36}Cl のみであり、その他の陰イオン状放射性核種は何らかの機構で非常によく砂層に吸着されている。しかしながら、これらの破過曲線もその立ち上がりや形状が異なることから、吸着機構の違いが予想される。したがって、以下のカラム実験では、単位砂量あたりに通水する溶質量を増すために、内径 2 cm、長さ 20 cm 充填砂層カラムを用い、その破過曲線から、個々の核種についてより詳しく吸着現象を検討する。Table 4-3 にはその場合の種々の実験条件をまとめて掲げる。

4.3.3.3 ^{36}Cl の細砂への吸着および脱離

Fig.4-4 には 5τ (131 cm^3) のトレーサ-原液を矩形波状に流入させた場合の破過曲線である。Run 1 に示した結果は、蒸留水でコンディショニングした砂層に、蒸留水中へ ^{36}Cl を添加した原液を通水し、再び蒸留水で流出させたものである。Run 2 では Run 1 の蒸留水のかわりにすべて $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ の塩化カルシウム溶液を用いた場合の結果である。これらの破過曲線から、Run 2 のプラト-部にあたる流出液濃度が Run 1 に比べて若干高いが、立ち上がり点やプラト-前後のフロントの形状はほとんど変わらない。 ^{36}Cl の立ち上がり点は $0.7 \sim 0.8 \tau$ であり、 C/C_0 が 0.5 の流出地点は約 1τ である。また、脱離側の後フロントについてもそれが 0.5 の流出点は 6τ であり、流入された

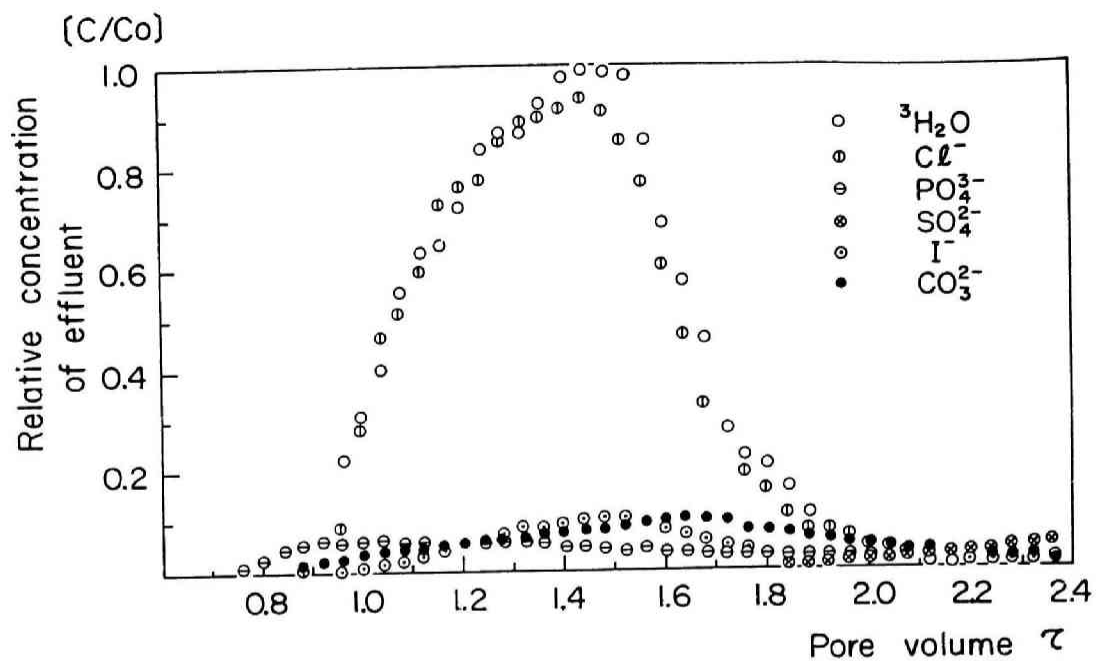


Fig. 4-3 The breakthrough curves for anion slugs of 0.6 pore volume inflow.

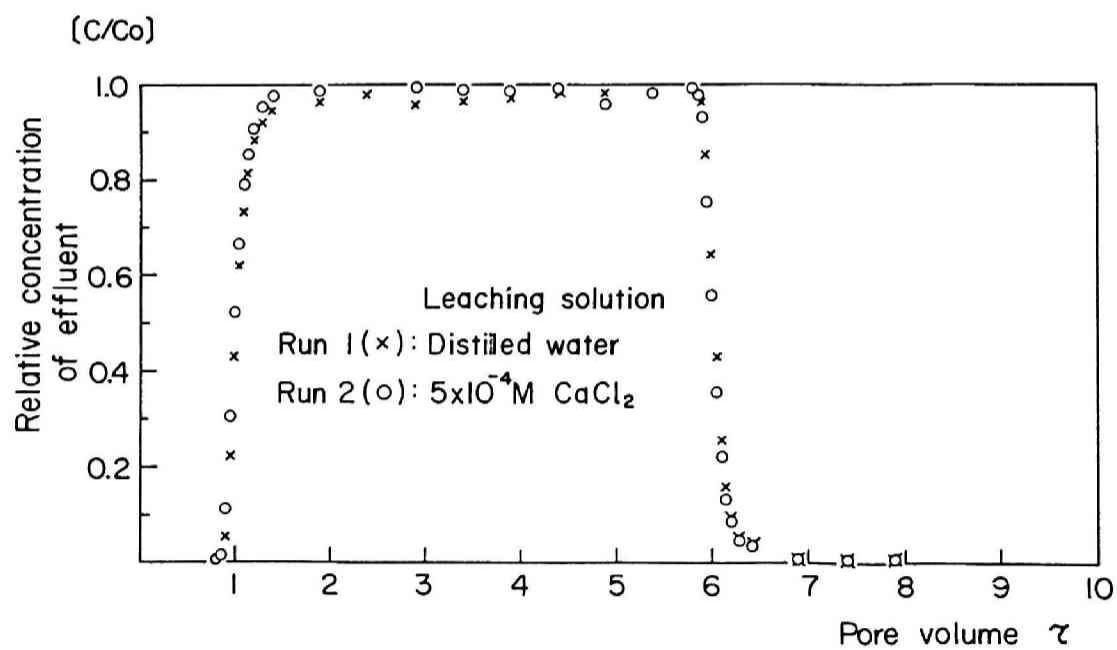


Fig. 4-4 The breakthrough curves for ^{36}Cl slugs of 5 pore volume inflow. Details of these experiments are shown in Table 4-3.

Table 4-3 The details of experimental conditions.

Run number	Conditioning solution	Leaching solution	Introduced stock solution				Figure number
			Tracer	Carrier	Coexisting anion	Volume	
1	H ₂ O	H ₂ O	³⁶ Cl	1.8×10 ⁻³ mN, HCl	—	5 τ ^{**}	4-4
2	1 mN CaCl ₂	1 mN CaCl ₂	"	1 mN CaCl ₂	—	"	4-4
3	"	"	³² P	C.F.	1 mN Cl ⁻	"	4-5
4	"	H ₂ O	"	"	"	"	4-5
5	"	1 mN CaCl ₂	"	0.1 mN Na ₂ HPO ₄	"	"	4-5
6	"	H ₂ O	³⁵ S	C.F.	"	"	4-6
7	"	1 mN CaCl ₂	"	"	"	"	4-6
8	"	"	"	0.1 mN Na ₂ SO ₄	"	"	4-6
9	H ₂ O	H ₂ O	¹³¹ I	C.F.	—	10 τ	4-7
10	1 mN CaCl ₂	1 mN CaCl ₂	"	"	1 mN Cl ⁻	5 τ (+2.5 τ)	4-7
11	"	"	"	"	"	5 τ	4-7
12	"	"	"	0.1 mN CsI	"	"	4-7
13 [*]	"	"	"	C.F.	"	"	4-7

Column length : 20 cm, Average flow velocity : 2.2×10⁻² cm/sec,

* Column length : 40 cm, Average flow velocity : 2×10⁻³ cm/sec,

** τ : Pore volume(1 τ = 26.4 ml)

ものと同量の ^{36}Cl が吸着遅れを伴わずにすみやかに流出している。このような移動速度の大きい原因としてはRun 1 の濃度($1.8 \times 10^{-6}\text{M}$)でも豊浦砂の陰イオン交換による吸着が無視できるほどに小さいためである。さらに、塩素イオンとカチオンとから形成される化合物は一般的に水中での溶解度が大きく、砂層表面上でイオン交換吸着以外の化学的な反応による難溶性化合物を形成しないことも原因の1つと考えられる。

一般的に塩素は地殻構成の主要な元素ではなく、その地中における分布は地上における動物や人間の活動による結果とも考えられ、地下水中濃度も人口集中地帯ほど高くなり²⁴⁾、また人口増加に伴ってもそれが上昇する傾向が示されている。以上のことから、 ^{36}Cl が一般環境土壌水中に放出された場合には、その半減期が長く、また通常の地下水中には数十ppm の塩素イオンが含まれている²⁵⁾ことから地下水と同程度の速さで流動し、広範囲の汚染が考えられるが、逆にその放出量が少ない場合は希釈もしくは海洋への早期流亡による危険度の低下が期待できる。

4. 3. 3. 4 ^{32}P の細砂への吸着および脱離

Fig.4-5 に示す破過曲線において、原液の流入量は塩素イオンと同じく5τである。ここではどの場合も $5 \times 10^{-4}\text{M}$ 塩化カルシウム溶液1ℓで砂層をコンディショニングした。

Run 3 では ^{32}P を添加したトレーサ-原液および流出液ともコンディショニング液と同濃度の塩化カルシウム溶液を用いた。Run 4 ではRun 3 に比べて流出液のみを蒸留水としたものであり、したがって、6τまではRun 3 の結果とほぼ同じであるため6τ以後の破過曲線を掲げた。Run 5 は、Run 3 に比べてリン酸水素ナトリウムを $3.3 \times 10^{-5}\text{M}$ となるように原液を調整した場合の破過曲線である。

Run 3~5 の結果をみれば、いずれもその形状に大差はないが、 ^{36}Cl に比べれば非常に強く豊浦砂に吸着されていることが判る。すなわち、いずれの場合も流入量に対する流出量の比率が小さく、

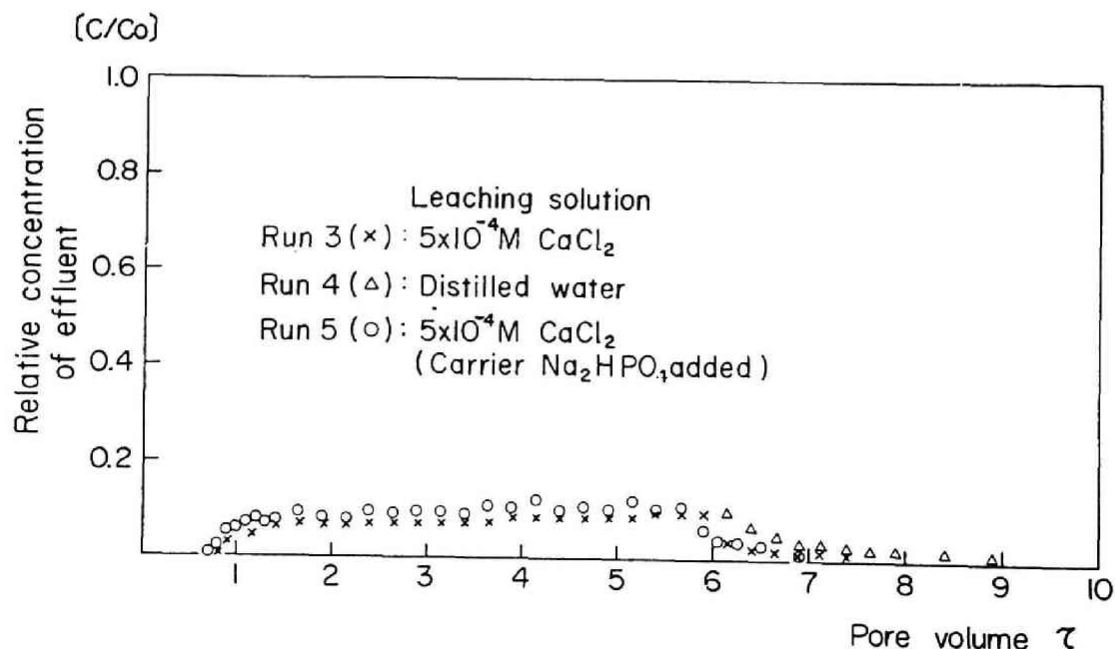


Fig. 4-5 The breakthrough curves for ^{32}P slugs of 5 pore volume inflow. Details of these experiments are shown in Table 4-3.

また、その被吸着能の大きさが破過曲線の立ち上がりの遅れとしてではなく、非可逆的な流出面積の減少として現れている。すなわち、立ち上がり点は ^{36}Cl と同じ程度である。

担体の影響および溶離液の違いによる破過曲線流出液の濃度差は僅かであるが、担体を添加した場合、流出液濃度がそのプラト-状の所で若干高くなること、溶離液として蒸留水を用いた場合は塩化カルシウムを用いた場合よりも僅かではあるが溶離量の多いことなどが認められた。本実験における原液中にはカチオンとしてカルシウムイオンが存在し、溶液のpHは約6であるため、 ^{32}P は主として H_2PO_4^- と HPO_4^{2-} として溶液中に存在していると考えられる。そして分子状としてもCaイオンとの化合物が難溶性のリン酸一水素カルシウム $[\text{Ca}(\text{HPO}_4)]$ もしくはリン酸カルシウム $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ が溶液中に形成される。このような原液が砂層内を通過するとき、微小な砂粒子に結合しているカルシウムの余剰原子価と上記のリン酸イオンが例えば次のような形⁵⁾で土粒子表面上で結合し、リン酸イオンが固定される。



したがって、無担体状のイオン状として存在している ^{32}P の多くは、砂層表面にCaイオンにより固定され、この結合力は4.2.3に述べたように水合度の大きい塩素イオンよりも強いので、リン酸イオンが置換脱離され難い。リン酸イオンの固定はこのような物理化学的吸着だけではなく、粒子表面での難溶性化合物の形成もしくはコロイド状粒子の物理的な捕捉なども考えられる。このことは担体を添加した原液の流出濃度が低いことや、それにもかかわらず立ち上がりが速いことなどから推定されるが、さらに実験的検討が必要であろう。

結局、 ^{32}P が環境土壌水中に放出された場合、その大部分は非可逆的に砂層に捕捉され、半減期が短いことから広範囲の環境汚染を起こす恐れは少ない。

4.3.3.5 ^{35}S の細砂への吸着および脱離

Fig.4-6に示した ^{35}S の破過曲線の境界条件も前述した ^{36}Cl および ^{32}P の場合と同じであり、コンディショニングにも同濃度の塩化カルシウム溶液を用いた。図中、Run 6は無担体状の硫酸イオンを流入させ、それを蒸留水で溶離したものであり、Run 7は同じ条件での流入原液をコンディショニングと同じ溶液で溶離した破過曲線である。また、Run 8は担体として硫酸ナトリウムが $5 \times 10^{-5}\text{M}$ となるようにコンディショニング液を用いて調整した原液5 τ を溶離したものである。得られた破過曲線に共通した特徴は、 ^{36}Cl および ^{32}P の場合と異なり、立ち上がり点の遅れが観測されることである。また、溶離液として蒸留水を用いた場合、初期の流入原液濃度(C_0)よりも数倍ほど高い濃度の溶液が流出され、その脱離もすみやかに行われる。これらのことから、硫酸イオンは一見、後述する陽イオンのイオン交換に基づく破過曲線と類似した現象を呈するが、蒸留水による溶離で顕著な溶解現象がみられることから、この吸着機構は土壌学で位置づけられている化学反応に基づくもの⁴⁾すなわち砂粒子表面でカルシウム化合物(硫酸カルシウム)を形成する反応と考えられる。一般的に、あるイオンが反対符号のイオンと難溶性または弱電離性化合物を作る時、着目するイオンがその結合物質に強く吸着される。これはFajans-Panethの規則⁷⁾と呼ばれており、前述したリン酸イオンや硫酸イオンに関する吸着現象も、この規則に従う反応例ともみなされる。硫酸イオンの場合はカルシウムとの溶解度積が 1.2×10^{-6} であり、固、液相間の不均一系での硫酸カルシウム生成反応の平衡定数が見かけ上、イオン交換反応で得られる平衡定数と同様に考えられることから破過曲線で立ち上がりが遅れる類似した現象が観察されたものと結論づけられる²⁶⁾。

担体を添加したRun 8の場合、破過曲線の立ち上がりは速く、また塩化カルシウム溶液による溶離も蒸留水の場合とは異なり $C/C_0 < 1$ の範囲ですみやかに行われている。ここで原液中のカルシウム

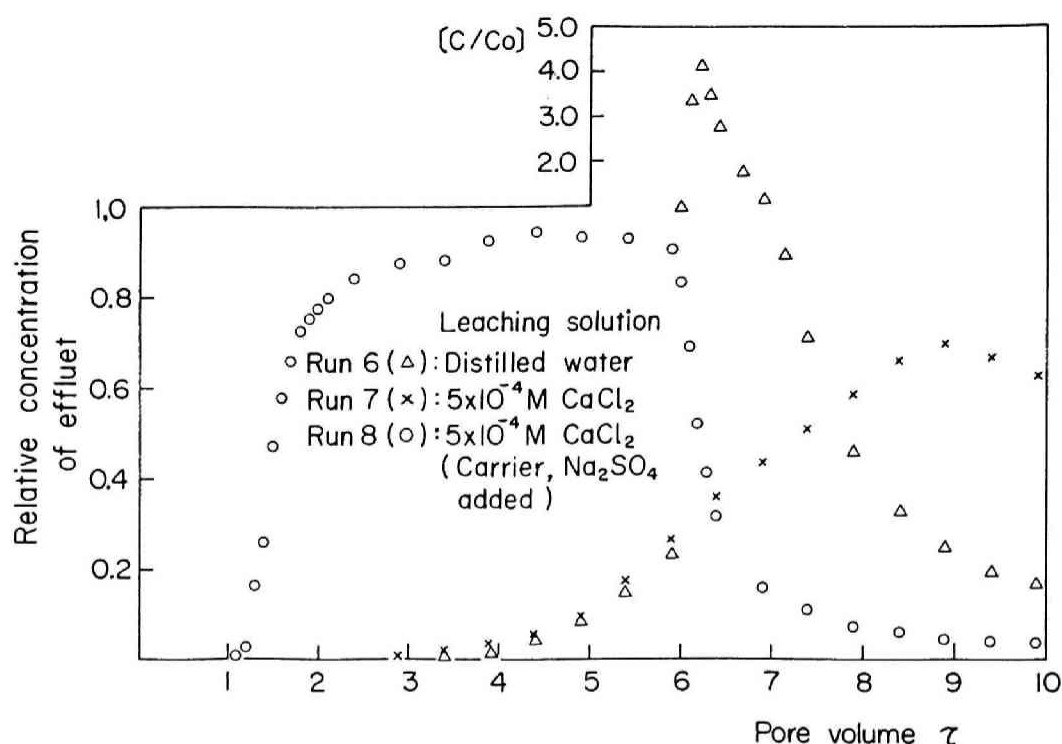


Fig. 4-6 The breakthrough curves for $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ slugs of 5 pore volume inflow. Details of these experiments are shown on Table 4-3.

イオンと硫酸イオンの濃度積 (2.5×10^{-8}) は、硫酸カルシウムの溶解度積 (1.2×10^{-6}) よりも小さく、原液中において沈澱が析出するまでには至らない。原液中の硫酸イオン濃度が高くなるにつれて立ち上がり点が速くなる現象は、硫酸イオンが濃度に比例して砂層に吸着されていないことを意味し、この場合の分配係数に相当する定数も 3.3.3.4 2) に述べたように液中濃度が高くなるにつれて小さくなることに対応している。

結局、 ^{35}S が硫酸イオンとして土壤水中に混入した場合、本項で実施したような 20 ppm 程度のカルシウムイオンが溶存している地下水中には、イオン交換現象によるカチオンの移動と類似して、可逆的な反応で水の流れにある時間遅れを伴って流動すると考えられる。そしてその易動度は土壤は勿論のこと地下水の硬度、共存イオン濃度、pH などとくに化学的な因子の影響が大きいと考えられる。

4. 3. 3. 6 ^{131}I の細砂への吸着および脱離

Fig. 4-7 には ^{131}I を種々の条件で吸着、脱離させた場合の破過曲線を示す。この図で Run 9 は蒸留水を通水して間隙水中の濁りを除去しただけのカラムを使用し、無担体状の ^{131}I を 10τ 添加した原液および溶離液とも蒸留水を用いた結果である。これによれば、 C/C_0 が 0.5 に相当する流出点は $\tau=1$ よりも少し遅れている。さらに従来の放射性無機陰イオンと異なる破過曲線の特徴は、流出液濃度 C/C_0 が 0.7~0.75 程度まではすみやかに上昇するが、それ以後の流入に対する流出液濃度がプラト-状になることである。

Run 10 では $5 \times 10^{-4}\text{M}$ 塩化カルシウム溶液を 1ℓ 通水してコンディショニングした砂層カラムに、原液および溶離液ともこの同じ溶液を用いた。そして無担体状 ^{131}I を添加した原液の流入量は 5τ 、

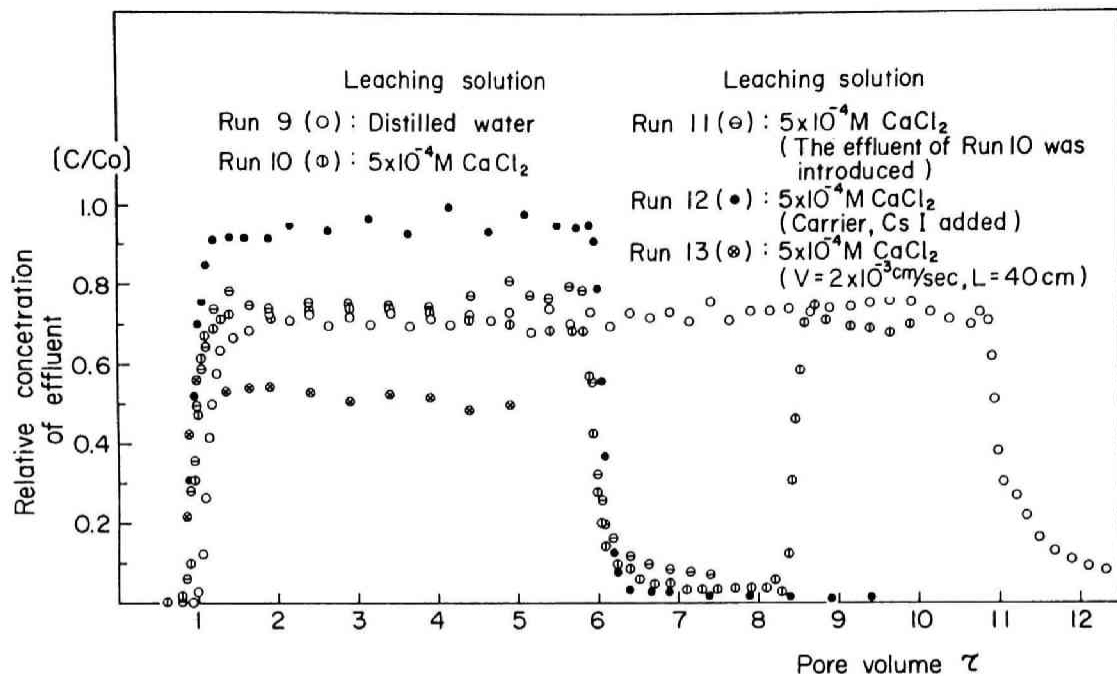


Fig. 4-7 The breakthrough curves for ^{131}I slugs of various inflow volume. Details of these experiments are shown in Table 4-3.

溶離液のそれは 2.5τ とした。これによれば Run 9 に比べて立ち上がり点は少し速くなり、 0.8τ 付近であるが、プラト-状態になる破過曲線の濃度は Run 9 の場合とそれほど変わらない。このことは、蒸留水と塩化カルシウム溶液との差異が立ち上がり点に関してのみでありコンディショニングの必要性が認められる。Run 10 で 2.5τ の溶離液によりすべての ^{131}I が流出されていないカラムに続けて原液を流入させた場合のプラト-(Run 10 $8.5\sim 10\tau$)高さを吸着分布のない場合($1.5\sim 5.5\tau$)と比べても有意差はみられなかった。したがって、無担体状 ^{131}I の砂層への吸着はすぐには平衡状態が達成されず、プラト-高さ(C/C_0)がすみやかに1に漸近しないことから一部は非可逆的に進行することが推定される。

Run 11 の破過曲線は、Run 10 の実験により得られた流出液を流入原液とし、他の条件をRun 10 と同じにして 7.5τ まで比較・観察したものである。ここでは ^{131}I が砂層を通過する間に溶存成分の変化が生じれば、続けて行うカラム実験では異なる破過曲線が得られると予想したが、この場合もRun 10 との大きな差異は認められなかった。

Run 12 はヨウ化セシウム濃度が $1\times 10^{-4}\text{M}$ となるように担体を添加した原液を用いて求めた破過曲線である。他の条件はRun 10 と同じであり、流出液は 9.4τ まで観察した。これによれば、Run 9~11 の無担体状 ^{131}I の破過曲線に比べてプラト-濃度が $0.9\sim 1.0$ と高くなっている。

Run 13 はカラム長を40 cm(充填砂量200 g)、間隙内平均流速を $2\times 10^{-3}\text{cm/sec}$ と遅くし、 ^{131}I の砂層内における滞留時間を長くしたものである。これによれば、プラト-濃度は 0.5 程度と低くなっている。

以上の結果から ^{131}I の破過曲線にみられる飽和砂層内での挙動に関する着目点をまとめると、つぎのとおりである。

- i) 立ち上がり点が 0.8τ 程度であることから、間隙水と同じ速度で砂層内を流動する成分が存在する。この成分は原液のpHが高い場合に多くなることから OH^- を一種の担体とする

負に帯電したヨウ素成分と考えられる。

- ii) 破過曲線のプラト-濃度が、流入させる原液量を増加させてもほとんど高くないことから非可逆的に砂層に吸着される ^{131}I の成分が存在する。これは通水液のpHを低くした場合にこの成分が増加することから一般に言われている $^{27)}$ 酸化的な状態で溶存するヨウ素成分と考えられる。
- iii) カラム実験に用いた流出液を再び原液として1日後に行った破過曲線の結果が始めのものと変わらないことから、i) および ii) で得た2成分の比率が砂層内を通過したあともほぼ一定であると考えられる。
- iv) カラム長や流速を変えて砂層内の滞留時間を長くしたことにより、破過曲線のプラト-濃度が低くなることから吸着現象が進行しつづけるが、原液に担体を添加すれば流出液濃度は $C=C_0$ となり吸着平衡が達成されることが判明した。

以上のことから、溶液中における ^{131}I の成分は少なくとも2種類であることが推定されるため、これの同定を行う目的で溶液中のpHおよび担体濃度をパラメータとしてMIBK(メチルイソブチルケトン)を用いた溶媒抽出実験を行った。この手法を用いる目的は、水分子のように溶液中で僅かではあるが解離しているものと、有機相のように極性を帯びていない溶液を混合した場合、溶液中で極性を帯びている溶質は水相へ、無極性のものは有機相へ分配される性質を利用して、ヨウ素が複数の溶存形態にあることを確認するためである。MIBKは抽出剤としてよくもちいられる有機溶媒であり、水に対して難溶性である。

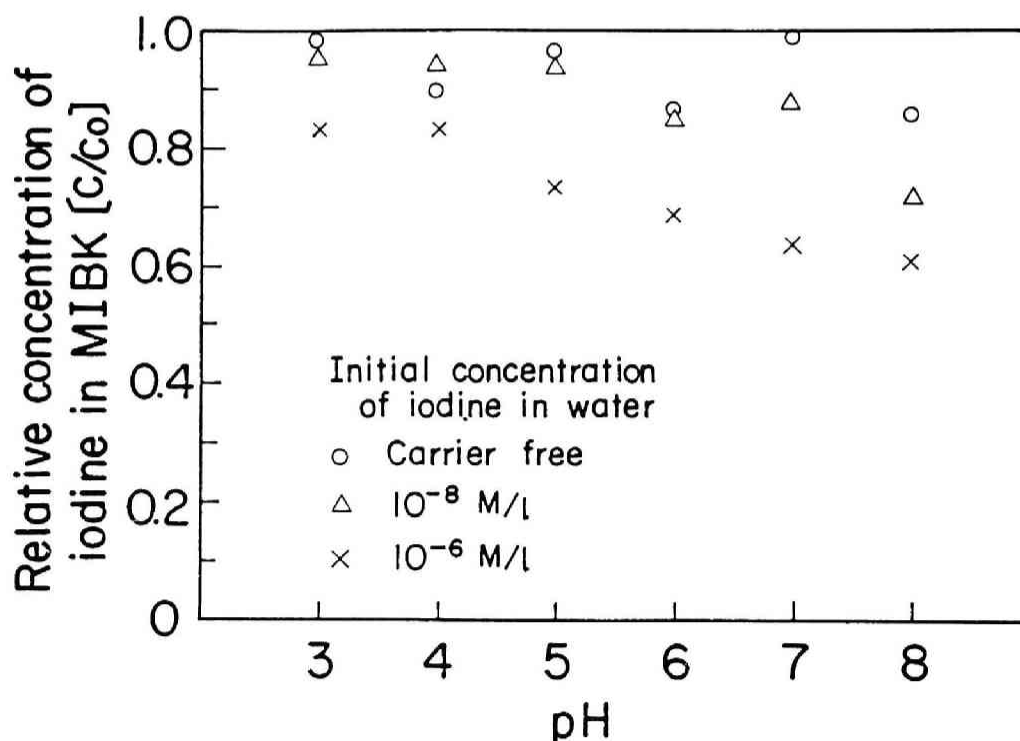


Fig. 4-8 The ratio of ^{131}I distributed to MIBK from 1 $\mu\text{eq/ml}$ CaCl_2 solution.

溶媒抽出実験法は、 ^{131}I を含む $5 \times 10^{-4}\text{M}$ の塩化カルシウム溶液 10 cm^3 をMIBKと等量に混合し、数分間静置して完全に分離した有機相中の ^{131}I 濃度をウェル型NaI(Tl)シンチレーションカウンターにより測定する。Fig.4-8には混合前の原液濃度(C_0)に対する有機相に分配された ^{131}I の濃度(C)の比率を示す。この場合、水溶液のpHは3~8の6種類、ヨウ素の溶液中濃度は無担体状、 10^{-8} および 10^{-6}M の3種類の組み合わせについてその比率を求めた。この結果からMIBKに抽出されるヨウ素の比率はpHが低くなるほど(無担体状での分配比はpH8では約7、pH3では約50程度)大きく、また担体濃度が高くなるにつれて小さくなることが判明した。このように有機溶媒に抽出される無帯電の分子状と推定される ^{131}I の成分が水溶液のpHにより変化することから、pHの破過曲線に及ぼす影響が考えられる。そこで原液のpHを4.1および6.1に調整してその5 τ をRun 10と同じ条件で流入させた破過曲線を求めると、Fig.4-9に示すように、pHの低い場合のプラト-濃度は0.35、pHが高い場合は0.65であった。

以上の結果から水とほぼ同程度の速さで流動し、破過曲線として流出する成分は負に帯電したものであり、無帯電の分子状成分が砂によく吸着されるものと推定される。このことを確認するために、原液のpHを4.1、6.1および8.1に調整した3種類の溶液をそれぞれ8 τ だけカラムに流入させた場合の砂層吸着分布を求めた。その結果をFig.4-10に示す。これによれば、分子状の溶存成分が増加することを溶媒抽出実験で確認したpHの低い溶液ほどカラム流入端での吸着濃度が高くなり、その砂層への被吸着能が大きいことを確認した。

最後に流入量を1、2、4、8、16 τ と増して吸着濃度分布の変化を検討した結果をFig.4-11に示す。これによれば流入端から8~10 cmまでの流入量の増加にともなって砂層濃度が高くなる範囲と、それから流出端までの濃度増加が少ない範囲に分離できる。前者には非可逆的に分子状成分が吸着され、後者には Cl^- と同様にほとんど豊浦砂には吸着されない移動速度の大きい負の溶存ヨウ素成分が分布していることが判る。

結局、 ^{131}I が無担体状で環境土壌水中に放出された場合、系の酸化還元状態²⁸⁾などにも大きい影響を受けるが、その多くは酸化態であれば土壌に吸着されるが土壌水と同程度の速さで流動する成分も無視できない²⁹⁾。また、この成分は水中での濃度が高くなるにつれてその比率が大きくなることから、半減期の長い核種では広範な土壌汚染を生じさせることも考えられる。

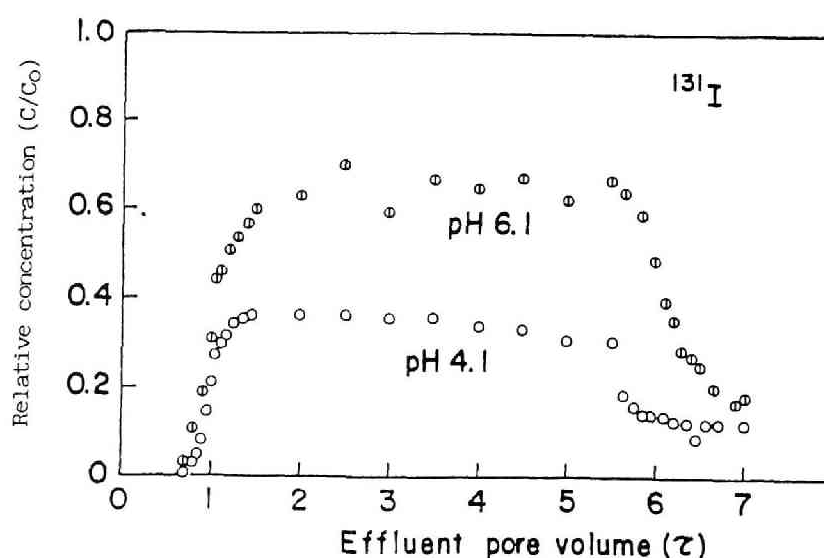


Fig. 4-9 The effect of pH on the breakthrough curve of ^{131}I .

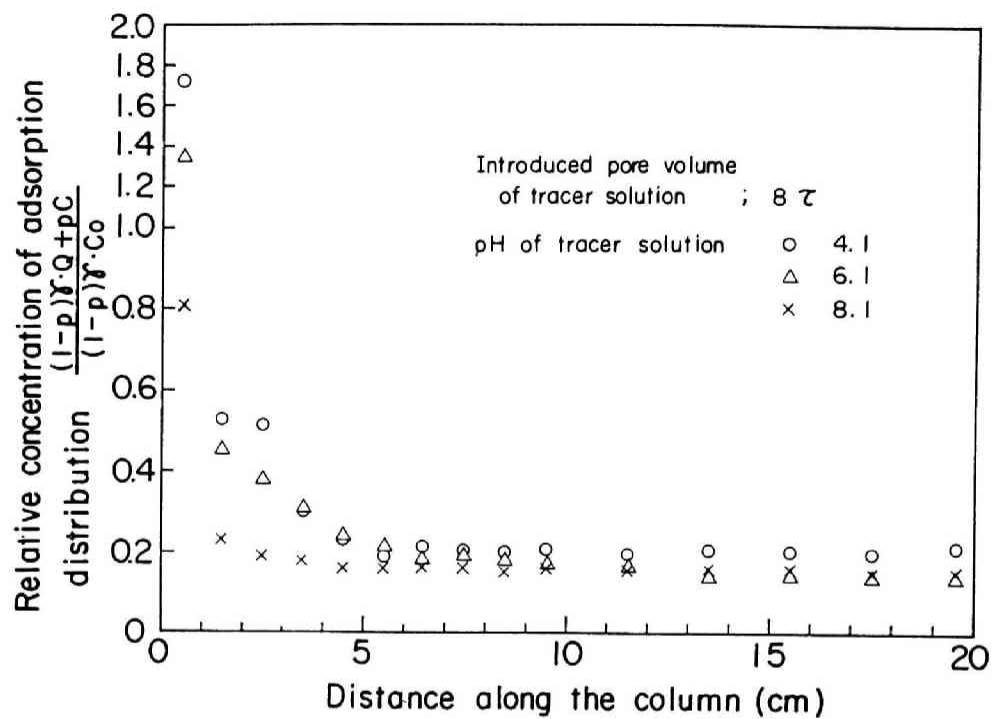


Fig. 4-10 The effect of pH on the adsorption distribution along the column.

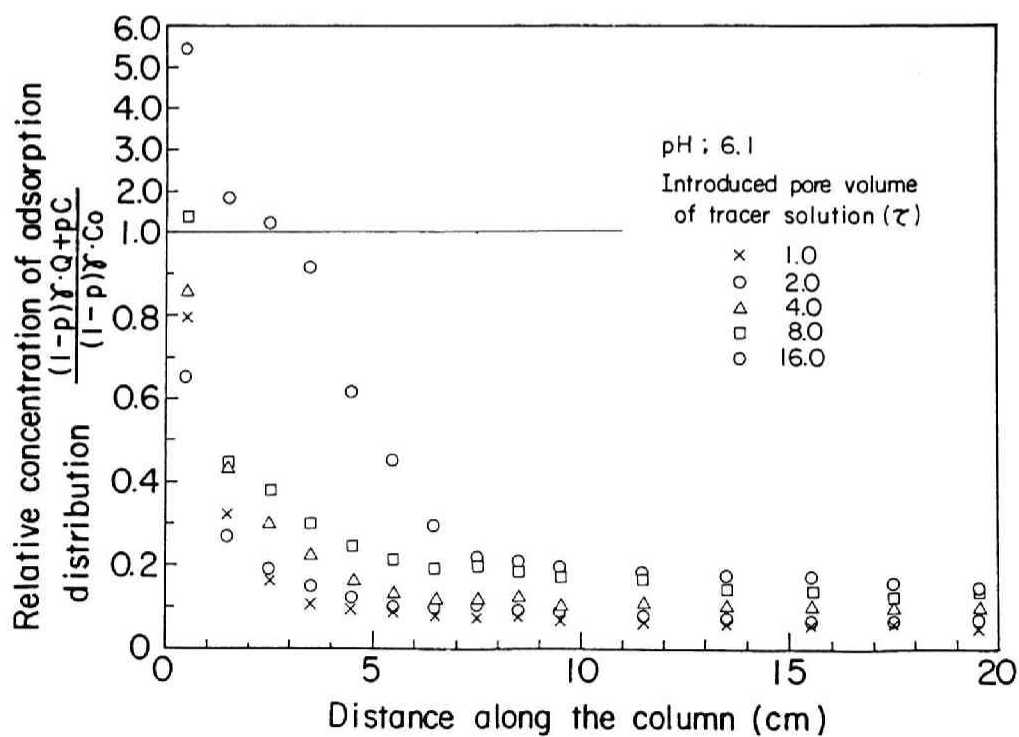


Fig. 4-11 The change of adsorption distribution according to the increase of feed volume of ^{131}I stock solution.

4.4 放射性無機陽イオンの細砂への吸着および脱離

4.4.1 緒言

日本原子力委員会放射性廃棄物対策技術専門部会は、昭和51年度に高レベル放射性廃棄物処分の基本方針として半永久的に生活圏からの隔離を目的とした地層処分に重点をおくことを提案した。また、原子力発電所の地下立地に関する安全性および環境問題が検討され始め、欧米ではすでに6基の原子炉(ハルデン: ノルウェー; オーゲスタおよびR-1: スウェーデン; ショーズ: フランス; ルサン: スイス; フンボルト・ベイ: アメリカ合衆国)が地下に設置されている³⁰⁾。このような現状から、地中における放射性核種の挙動を把握するためにはそのような環境中における影響因子を分析することが必要である。その1つの方法は室内実験による単純化したサブシステムにおいて行うのが有効であることは4.1に述べた。なぜならば、実際のフィールドにおける環境条件を室内で再現するために、可能な限り大型もしくは中型のモデル系を用いる方法では発生する放射性廃棄物量が膨大になりモデル系の取り扱いが困難になること、さらに必ずしもモデル系の大きさにより環境条件を模擬することが可能となるものではなく、むしろ地下水流動や土壌の充填状態などはモデル装置の大きさや形状などの影響を受けて実験結果が系の特殊性により左右されることも考えられるからである。従って前節に述べたようなバッチ法やカラム法により、放射性核種の土壌への吸着や地中での挙動に影響を及ぼす因子を種々の条件下で検討し、その後、実際の対象とする環境における因子(土壌、水質、地下水流動など)による変動を評価する方法により研究を進める方向が有効であると考えられる。

地中における放射性核種の挙動は、濃度、共存イオン、pH、粘土鉱物の種類と含有量および腐植質量などにより異なると考えられる。従来、このような研究にはバッチ法により細砂への吸着特性を検討したもの^{31~33)}、カラム法により強酸性(pH 2以下)の放射性模擬廃液を用いて破過曲線を求めたもの³⁴⁾および非イオン状放射性核種の1つを対象としたもの³⁵⁾などがある。しかしながら、実際の放射性廃液のように多くの核種が混合され、比放射能が低い模擬廃液を用いた場合の放射性核種の相対的な易動性を検討したものや模擬廃液を連続的に流入させるだけではなく、溶離液を用いて脱離現象を検討したもの、模擬廃液のpHを広範囲に変えてその影響を検討したもの、さらに従来カラム法で得られている破過曲線だけではなく砂層内の吸着濃度分布を求めてそれらの挙動を検討した研究などはなされていない。以上のことから、本節では多くの放射性核種を混合した模擬廃液を用い、同一の実験条件(砂充填法、コンディショニング、境界条件、測定方法など)のもとで、担体濃度、pHおよび溶離条件などの変化に伴う放射性核種の挙動を検討する。

4.4.2 実験方法

4.4.2.1 拡散物質

本節で行う各種の実験(バッチ法、溶媒抽出法およびカラム法)に用いた放射性無機陽イオンは⁸⁵Sr、¹⁴⁴Ce、¹⁰⁶Ru、⁹⁵Zr、⁹⁵Nb、¹³⁷Cs、⁵⁴Mn、⁶⁵Zn、⁶⁰Coなどが主なものであり、これら以外にも¹⁰⁹Cd、²⁰³Hgもしくは^{110m}Agなどを混入させた模擬廃液を用いた場合もある。このような放射性核種の放出する主なγ線エネルギー、担体塩およびその0.1 μeq/cm³に相当するカチオン濃度などはTable 3-10(p.70 参照)に掲げた。3章では^{110m}Agを用いていないためデータを追加すると、この測定に用いたγ線エネルギーは0.658 MeV、トレーサ-原液濃度; 0.001 ppm、0.1 μeq/cm³に相当するカチオン濃度; 10.8 ppmであり化学形はAgNO₃である。

4.4.2.2. 実験材料および実験手順

1) バッチ実験

通常、バッチ実験には前章にも用いた豊浦標準砂を主として使用した。また、土壌の微粒子が分配係数に及ぼす影響を検討するために、京都大学原子炉実験所が位置する大阪層群の地表面下30cmの地層から採取した細砂（以下、KUR-2砂と記す）を用いた。バッチ法の実験手順はつぎのとおりである。

- i) 共栓付き三角フラスコに模擬廃液105cm³を入れ、1日後に5cm³を1cmφポリエチレン製試験管に採取してこれを原液濃度(C₀)測定用試料とする。
- ii) 土壌1gをフラスコ内に添加し、1日に数回これを攪拌する。約5日間この操作を繰り返した後、2日間これを静置する。土壌を用いたバッチ実験では接触期間を約7日とする本方法で吸着平衡が達成されるものと考えられる。
- iii) フラスコ内の上層液5cm³を採取し、核種の半減期が短いものについては原液とほぼ同時に放射能濃度を測定すれば、減衰の補正が不要となり次式から分配係数が算定される。

$$K_1 = V(C_0 - C) / a \cdot C \quad (4-1)$$

ここで K_1 : 分配係数(cm³/g)

V : フラスコ内水溶液量(cm³)

a : 試料砂重量(g)

C_0, C : 原液および上澄液濃度(unit/cm³)

ここで用いた放射性模擬廃液の放射能濃度は単一核種についてほぼ $5 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2} \mu\text{Ci/cm}^3$ であった。

2) 小カラム実験

水溶液中で主として陽イオン状と考えられる放射性核種は、4.3に検討した陰イオン状の核種に比べて、より多く土壌に吸着されることが予想されるので、始めに充填試料砂を少なくしたカラムを用いて破過曲線を求めた。ここではその流出パターンを検討するために次の4種類の土壌を用いた。

- i) 美浜原子力発電所敷地内において採取した表層土
- ii) 同上敷地内の地表面下30cm地点から採取した粗砂
- iii) 京都大学原子炉実験所深層地下帯水層(100~200m)から揚水とともに地表へ巻き揚げられた細砂（以下、KUR-1砂と記す）
- iv) 豊浦標準砂

これらの土壌の物理的特性をTable 4-4に掲げる。小カラムは内径2cmの塩化ビニール製であり、飽和状態で10gの土壌を充填した場合、その層厚は2~2.5cmとなる。充填に際してi)およびii)の試料は2mm径以上の土塊や植物根をふるい分け、すべての試料について74μmふるいを用いて微小な粒子成分を除去したものをを用いた。実験装置配置図および実験手順は4.3.2.3 (Fig. 4-1)および4.3.2.5に述べたものと同じである。

小カラムからの流出液は豊浦砂10gを2cmに充填したときの間隙水量(1τ)2.64cm³を基準にして、この2倍量(5.28cm³)ごとをフラクシオンコレクターに分取した。そして各フラクシオンから5cm³をバッチ実験に用いた同じ容器に採水して流出液濃度を測定した。

3) 溶媒抽出実験

水溶液中における放射性核種の存在状態を推定する手段として、前節に述べた ^{131}I に対して用いた溶媒抽出実験を陽イオン状放射性核種についても行った。ここではMIBK(メチルイソブチルケトン)の他に四塩化炭素も用いた。実験手順は4.3.3.6に述べた方法と同じである。

4) 20 cm 長カラム実験

以上、1)～3)に述べた予備的な実験結果から放射性無機陽イオンの土壌中における挙動の概要を把握した後、ここでは20 cmの砂層カラムを用いて種々のパラメーターが核種の易動性に及ぼす影響をさらに詳しく検討する。したがって、ここでは充填試料としては統一して豊浦標準砂を用いる。カラム充填砂量は100 gであり、このカラムを用いて求める破過曲線および砂層内吸着分布を得るための実験装置、実験手順も4.3.2.3および4.3.2.5に述べたものと同じである。ただし、流出液はカラム間隙水量(1τ)の0.5倍(13.2 cm³)を1フラクションとして分取し、その5 cm³を採水して放射能濃度を測定した。

4.4.2.3 放射能測定法

本節で測定する水試料の放射能濃度はバッチ法、溶媒抽出法およびカラム法ともに採水した5 cm³をポリエチレン製試験管に入れて3.3.3.3 4)で述べた半導体検出器および4000チャンネル波高分析器を用いて測定した。また、4.3.2.5の手順に従って砂層内吸着分布を得るために採取した土壌試料の測定法についても3.3.3.3に掲げた。

以下においてはバッチ実験、溶媒抽出実験およびカラム実験で得られた結果とそれから推定される放射性核種の飽和砂層内における挙動を検討する。そしてとくに、カラム実験においては、拡散物質の濃度、共存する陰イオン、流入させる模擬廃液量、脱離液量および廃液のpHなどをパラメーターにした場合の放射性核種の挙動を順次検討する。

Table 4-4 Natures and properties of soil samples.

Locality	Soil class	Texture (%)					Bulk density (g/cm ³)
		<0.105 (mm)	~0.125 (mm)	~0.250 (mm)	~0.50 (mm)	0.50 < (mm)	
Mihama	Clayey loam (Surface soil)	65	28	7	—	—	1.27
Mihama	Coarse sand (30 cm depth)	9	5	16	29	41	1.59
Kumatori (KUR-1)	Sandy loam (Deep layer soil)	15	39	34	11	—	1.38
Kumatori (KUR-2)	Fine sand	12	3	17	62	6	1.46
Toyoura	Fine sand	—	1	79	20	—	1.59

4.4.3 実験結果および考察

4.4.3.1 バッチ実験結果

1) pHが分配係数に及ぼす影響

Fig.4-12 には豊浦砂 1 g と、4.4.2.1 に述べた模擬廃液 100 cm³ を約 7 日間接触させた場合の溶液中濃度変化 (C/C_0) を掲げる。ここでは廃液の pH を 2、3、4、6、8 および 11 に調整したバッチについて実験を行った。これによれば、次のような傾向および特徴が認められる³⁶⁾。

- pH が中性領域以下では 2 価イオン状と考えられる ⁸⁵Sr、⁵⁴Mn、⁶⁰Co、¹⁰⁹Cd および ⁶⁵Zn の C/C_0 値は 0.9~1.0 であり、その変化率は小さいが、pH が高くなるにつれてそれは大きくなる。
- ¹³⁷Cs はよく吸着されて C/C_0 が小さいが、低 pH では若干大きくなる。
- ¹⁴⁴Ce は中性領域において C/C_0 が小さい。
- ⁹⁵Zr および ⁹⁵Nb は低 pH 領域で C/C_0 が小さい。

以上のことから全般的に考えられることは次のとおりである。

- pH が低い領域において C/C_0 が大きくなる現象は H^+ の溶解作用を含む吸着の阻害作用によるものであり、同じく低 pH 溶液中で C/C_0 が小さくなるのは、とくに多価イオンの場合 H^+ に阻害されない土壌との強いイオン交換能のためである。
- pH が高い領域において C/C_0 が小さいのは水酸化物もしくは難溶性化合物を形成し、溶液中で沈澱する現象が想定される。

放射性核種が砂に吸着される機構が例えばイオン交換だけであればその吸着力の程度をバッチ法のみにより推定し、帯水層における易動性を評価することは可能である。しかしながら、これ以外の機構たとえば、沈澱生成反応や過作用などの現象も考えられるため、有効分配係数³⁷⁾ などに関する研究も必要である。

2) 土壌微粒子成分が分配係数に及ぼす影響

ここでは土壌の微粒子成分が分配係数に及ぼす影響を検討するため、その成分が少ない豊浦砂を用いず、KUR-2 砂を使用した。これは 2 mm 以上の成分を除去したが、さらに 74 μ m のふるいを用いて微粒子成分をも除いたものを処理砂、それを含むものを未処理砂として比較のために用いた。そして砂量 (1 g)、溶液量 (100 g) および接触期間 (7 日間) などは 1) と同じ条件である。本実験において模擬廃液としては Table 3-10 に掲げたもののうち、⁸⁵Sr、⁵⁴Mn、¹⁰⁹Cd、⁶⁰Co、⁶⁵Zn および ¹³⁷Cs を混合した溶液 (pH 6.3) を用い、担体はそれぞれの塩化物のカチオン濃度が 6 ppm となるように調整した。このようにして得られた分配係数値の結果を Table 4-5 に掲げる。

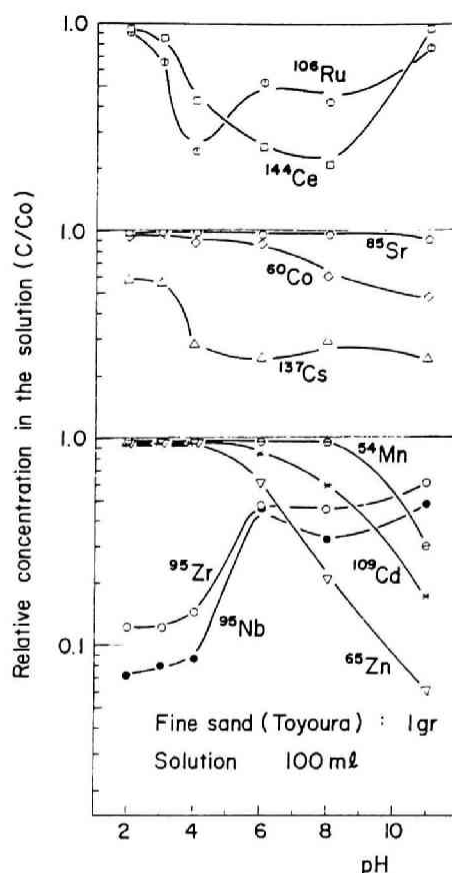


Fig. 4-12 The effect of pH on the distribution coefficient obtained in the batch experiment.

Table 4-5 The distribution coefficients obtained
for the KUR-2 soil.

Soil sample	Distribution coefficient					
	Cd	Sr	Cs	Mn	Zn	Co
Non-treated KUR-2 soil *)	870	105	4500	4900	2900	4200
" **)	40	32	100	16	65	29
Treated KUR-2 soil *)	280	32	1250	340	1030	820
" **)	16	8.0	51	6.7	32	10

*) Soil solution contains trace elements.

**) The initial soil solution contains 6 ppm of each element.

これによれば、未処理砂の分配係数値は処理砂のものより2～5倍大きく、また無担体状の模擬廃液を用いて得られた分配係数値は6 ppmの担体を添加した場合よりも20～50倍大きい。そして、一般的な陽イオンの被吸着能の大きさの順序は以下のとおりであり、豊浦砂を用いて得た場合とほぼ一致しているが、係数値の大きさはKUR-2砂が1桁以上大きい。

$$^{137}\text{Cs} > ^{65}\text{Zn} > ^{109}\text{Cd} \approx ^{60}\text{Co} > ^{54}\text{Mn} \approx ^{85}\text{Sr}$$

4.4.3.2 小カラムによる放射性核種の流出パターン

バッチ法により得られた砂に対する放射性核種の親和性の傾向は、溶液中における核種の存在形態を考慮せずに得られたものであり、その結果を砂層内における核種の易動性に直接的に帰結させることには問題がある。また、溶液中における微量元素の存在形態を厳密に同定し、それらの挙動を予測することも困難である。そこで、小カラムを用いて放射性核種の流出パターンを知ることは、実際の挙動を解明する1つの知見を与えるものと考えられる。ここではTable 3-10に掲げた放射性核種のうち ^{54}Mn 、 ^{85}Sr 、 ^{95}Zr 、 ^{95}Nb および ^{137}Cs を混合した模擬廃液と、 ^{65}Zn 、 ^{60}Co 、 ^{106}Ru 、 ^{144}Ce 、および ^{110}Ag を混合した2種類の模擬廃液(pH=4)を用い、4.4.2.2.に述べた4種類(表層土、粗砂、KUR-1砂、豊浦砂)の土砂に対する破過曲線³⁸⁾を求めた。ここでの模擬廃液には担体を添加していないが、この場合の希薄な質量濃度もTable 3-10に掲げた。また小カラムには10 gの試料を充填してから約200 cm³の1 μeq/cm³ CaCl₂溶液によりコンディショニングを行い、50 τの模擬廃液を流入させた。つづいて、これを同濃度のCaCl₂溶液により脱離させて破過曲線を得た。Fig.4-13にはこれらの結果をまとめて掲げる。

1) 表層土に対する破過曲線

表層土の場合、 ^{85}Sr 、 ^{54}Mn 、 ^{60}Co および ^{65}Zr については約20 τ以上の廃液の流入によりC/C₀がほぼ1に等しくなり、これらの核種についてはカラム内で吸着平衡の関係が成立しているものと考えられる。 ^{106}Ru 、 ^{95}Zr および ^{95}Nb の3核種については破過曲線の立ち上がり点は前述した4核種とほぼ同程度であるが、 ^{106}Ru ではC/C₀が0.7、 ^{95}Zr では0.2～0.3、 ^{95}Nb では0.05以下で破過曲線がほぼプラト-状になり、流入する廃液量が増加しても流出濃度は上昇せず、非可逆的な吸着現象の進行がみられる。なお ^{110}Ag および ^{144}Ce についてもC/C₀は0.05以上に増加しないが、これらの特徴は立ち上がり点の遅いことである。したがって、より詳細な捕捉機構や挙動の検討には砂層内での

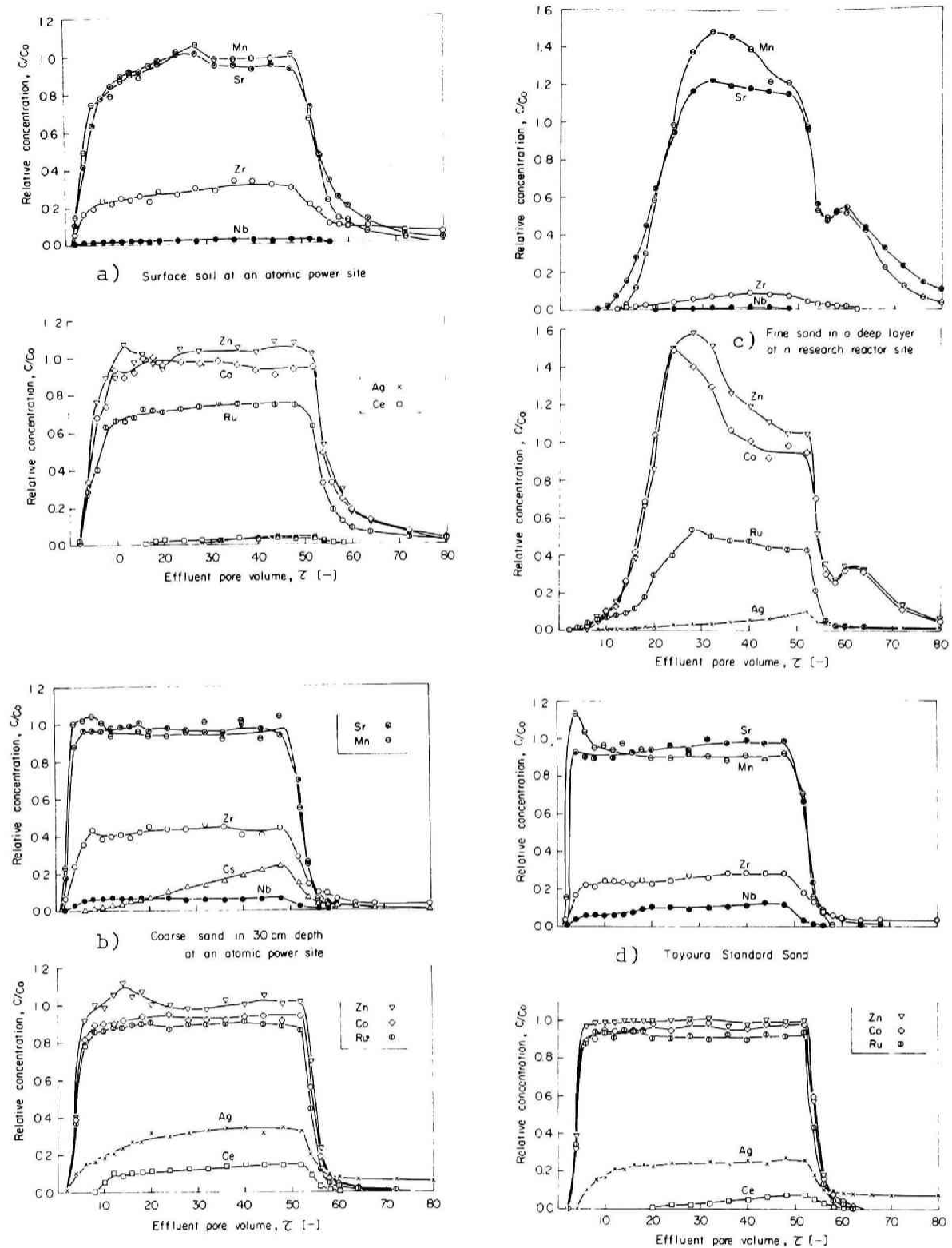


Fig. 4-13 Breakthrough curves for radionuclides obtained for 4 kinds of soil, where 10 g is packed in the small column.

Inflow volume : 50 τ , Leaching solution : 1 mN CaCl_2 ,

a) Surface soil (Mihama area), b) Coarse sand (Mihama area),

c) Sandy loam (KUR-1)

d) Toyoura sand

吸着分布を直接的に観察することも必要であるが、これについては4.4.3.4以降で検討する。なお ^{137}Cs は強く表層土に吸着されて流出液中には検出されなかった。塩化カルシウム溶液による50 τ 以後の脱離過程では、 ^{85}Sr 、 ^{54}Mn 、 ^{60}Co 、 ^{65}Zn などの脱離速度は他の核種に比べて速く、これらの核種の土壌水中における易動性の大きいことが明らかである。また、2価イオン状以外の核種については、それらが表層土のように微粒子の多い土壌には非常に強く吸着され、20 ppm程度のカルシウムイオンを含む溶液によっても交換脱離され難いが、立ち上がりの速い成分も存在することが明らかになった。

2) 粗砂に対する破過曲線

粗砂に対する2価イオン状放射性核種の破過曲線の特徴は、表層土に比べるとフロント勾配が急激になり流出量が10 τ 以下でC/C₀値が1に漸近すること、後フロントの勾配も急激であり脱離現象が、よりすみやかに行われていることである。破過曲線の立ち上がり点がこれらの易動性の大きい核種と同程度でもC/C₀が1に漸近せず、プラト-状になる核種は ^{106}Ru 、 ^{95}Zr および ^{95}Nb であり、表層土に比べてその流出形状は類似しているがプラト-値が大きくなるものは ^{110}mAg と ^{144}Ce である。ここで用いた土砂のうち、粗砂の場合のみ ^{137}Cs が破過曲線に現れている。したがって、表層土に比べて土粒子径が大きい粗砂については、比表面積が少ないことから単位砂量あたりの吸着容量も少なく、全般的に易動性が大きくなることを検証した。

3) KUR-1砂に対する破過曲線

この砂の外観は赤褐色状であり、鉄分が多く含まれていると推定される。その粒径は小さく、大部分が250 μm 以下の均等質なものである。この破過曲線でも2価イオン状の破過曲線の形状は類似しているが、立ち上がり点は他の土壌試料に比べて遅くなっている。その平均的な位置は前述した2試料が2~5 τ であったのに対して20~30 τ 付近にあり、またその流出後のC/C₀値は1より大きくなる。これは一旦固相に吸着されたものが、流入原液のpHが4程度と低いために脱離されるためと考えられるが、詳細な検討は4.4.3.8でのpHをパラメータとして20cm長カラムを用いた実験に譲る。また鉄分を多く含む土壌では、間隙水中に次のような式³⁹⁾に従う加水分解反応によりH⁺が生じることも2価イオンを脱離させる1つの原因とも考えられる。



60 τ 付近に見られる脱離過程での小さなピークは、50 τ 付近において水素イオンとカルシウムイオン共存下で平衡状態にあった砂層の2価イオン状核種が、脱離液の流入によりカルシウムイオンと交換されて流出したものである。

^{95}Zr 、 ^{95}Nb 、 ^{106}Ru および ^{110}mAg などの破過曲線ではその面積として表される流出比が1)、2)の試料に比べて小さく、また、 ^{137}Cs に加えて ^{144}Ce もこの2cm長の小カラムからさえ流出していない。

以上のように土壌中に過剰の鉄分などが含まれている場合や流入する廃液の水素イオン濃度が通常の地下水中のレベル以上になれば、破過曲線の形状は単純なイオン交換反応が支配的な機構ではないことが推定される。

4) 豊浦砂に対する破過曲線

均等度の大きい石英細砂である豊浦砂に対する破過曲線には ^{137}Cs が検出されていないこと、および ^{144}Ce や ^{95}Zr の流出プラト-濃度が低いことを除けば多くの放射性核種については粗砂に対する結果と類似している。

Table 4-6 The ratios of radionuclides quantity leached out by CaCl_2 solution to that introduced into the small column as slugs.

	a) Surface soil	b) Coarse sand	c) Fine sand	d) Toyoura sand
^{54}Mn	0.97	0.96	1.0	0.93
^{85}Sr	0.93	0.97	1.0	0.95
^{95}Zr	0.31	0.45	0.05	0.27
^{95}Nb	0.02	0.06	0.01	0.09
^{137}Cs	0.0	0.12	0.0	0.0
^{65}Zn	1.0	1.0	0.97	0.97
^{60}Co	0.98	0.93	0.97	0.97
^{106}Ru	0.74	0.89	0.33	0.86
$^{110\text{m}}\text{Ag}$	0.02	0.34	0.05	0.29
^{144}Ce	0.02	0.11	0.0	0.03

以上、4種類の土壌について得られた矩形波流入境界濃度での破過曲線から個々の核種について求めた流出比(流出量/流入量)をTable 4-6に掲げる。そしてこの結果やFig.4-13 から一般的に認められる傾向は以下のとおりである。

- i) ^{85}Sr 、 ^{54}Mn 、 ^{60}Co および ^{65}Zn など2価のイオン状として溶存している核種については、塩化カルシウムによりコンディショニングしたカルシウムイオンと砂層内で交換平衡が成立し、それらの易動性は大きい。
- ii) ^{95}Zr 、 ^{95}Nb 、 $^{110\text{m}}\text{Ag}$ および ^{106}Ru については非常に強く吸着される成分も多いが、2価イオンと同程度の易動性を有する成分も混在し、このような複合された現象は単純に液相濃度変化のみを測定するバッチ法では明らかにされない。
- iii) 無担体状の ^{137}Cs および ^{144}Ce は土壌に最も強く吸着される易動性の小さい核種である。

次にこの小カラムを用いて、2種の脱離液(蒸留水および $1\mu\text{eq}/\text{cm}^3$ CaCl_2)による破過曲線の形状を比較する。その方法は、 ^{65}Zn 、 ^{60}Co 、 ^{106}Ru 、 $^{110\text{m}}\text{Ag}$ および ^{144}Ce を含む模擬廃液を同じ2本の豊浦砂充填カラムに50 τ ずつ流入させ、一方は蒸留水、他方は CaCl_2 溶液20 τ により脱離させるものである。この場合、50 τ までは同じ条件であるため、それ以後の破過曲線の結果を Fig.4-14に掲げる。これによれば、どの核種も CaCl_2 溶液を用いたほうが、それらの流出液濃度は少し高いが、 $^{110\text{m}}\text{Ag}$ の場合は特にそれが著しいテ-リング効果を示している。 Ag^+ は PO_4^{3-} が土粒子表面でカルシウムイオンと難溶性化合物を形成して強く吸着されるのと同様に、 Cl^- と不溶性の塩化銀を形成すると考えられるが、 CaSO_4 ほどその溶解度が大きくないため $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ と同じように蒸留水を通水しても SO_4^{2-} のような $\text{C}/\text{C}_0 > 1$ なる現象は生じない。しかしながら、カルシウムイオンで流出濃度が高くなる現象は PO_4^{3-} の場合とも異なり、 Ag^+ がイオン交換反応によっても吸着されていると考えられるが、ろ過機構なども含めてさらに検討する必要がある。

^{106}Ru の場合はpHが低く Cl^- が共存する溶液中では Ru^{3+} や Ru^{2+}Cl などが共存し、 Ce^{3+} と同様にカルシウムイオンとの交換反応によっても脱離されない成分と中性分子的な易動性の大きい成分とが

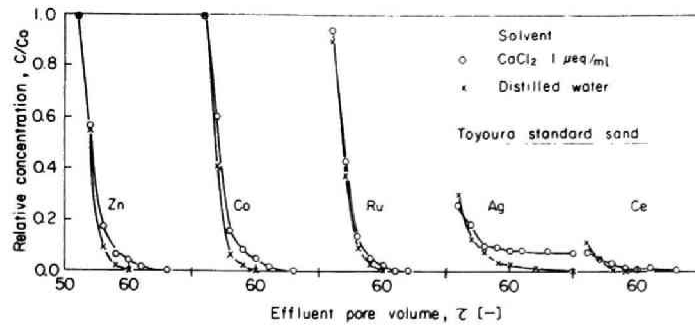


Fig. 4-14 The comparison of backfront concentration of solution leached out with 1 mN CaCl_2 and distilled water, where the 50 τ of radioactive stock solution is previously introduced into the small column.

混在していることから、両者の特性を示す破過曲線が得られたものと推定される。

以上、種々の土壌に対する小カラムの破過曲線から定性的な放射性核種の挙動を検討したが、以下にはその基礎となる水溶液中における溶存形態を検討するために、有機溶媒抽出実験を用いて電離成分および非電離成分を推定する。

Table 4-7 The residual ratio(C/C_0) of radioactive concentration in CaCl_2 and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ solution, obtained by the solvent extraction method.

Radionuclides	Solvent			
	$\text{CCl}_4^{*)}$	MIBK ^{*)}	$\text{CCl}_4^{**})$	MIBK ^{**)}
^{144}Ce	1	1	1	1
^{85}Sr	1	1	1	1
^{106}Ru	1	1	1	1
^{137}Cs	1	1	1	1
^{95}Zr	0.64	0.80	0.87	1
^{95}Nb	0.79	0.74	0.93	1
$^{110\text{m}}\text{Ag}$	0.29	0.45	0.34	0.33
^{65}Zn	1	1	1	1
^{60}Co	1	1	1	1

*) Solution : CaCl_2 1 mN(pH:2.8).

***) Solution : $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 1 mN(pH:2.6).

4.4.3.3 有機溶媒抽出実験結果

有機溶媒に四塩化炭素およびメチルイソブチルケトン(MIBK)を用い、4.3.3.6に述べた同じ方法で2種の模擬廃液を抽出した。これらは、それぞれ $1\mu\text{eq}/\text{cm}^3$ の CaCl_2 溶液(pH2.8)および $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液(pH2.6)に ^{144}Ce 、 ^{85}Sr 、 ^{106}Ru 、 ^{137}Cs 、 ^{95}Zr 、 ^{95}Nb 、 ^{110m}Ag 、 ^{65}Zn および ^{60}Co を混合したもので、調整後1ヶ月を経ってから使用した。Table 4-7には抽出後の廃液中濃度変化(C/C_0)を掲げる。これによれば ^{110m}Ag の C/C_0 値が小さく、水溶液から有機溶媒相への移行の大きい結果が得られた。これは ^{110m}Ag が AgCl を溶液中で形成するような溶解度積以下でも Cl^- と鎖状の高分子を形成している¹⁸⁾ことが考えられる。硝酸カルシウム溶液中においても C/C_0 の変化が大きいのは、これらのRIが製造後に、またpH調整の結果として塩素イオンが混在しているためと考えられる。 C/C_0 が銀以外に変化しているのは塩化カルシウム溶液中での ^{95}Zr および ^{95}Nb のみであり、他はすべて C/C_0 が0.95~1の範囲にある。したがって、これらは低pHではほぼイオン状と考えられる。

次にpHを2~11と変化した塩化カルシウム溶液に ^{144}Ce 、 ^{137}Cs 、 ^{85}Sr 、 ^{65}Zn 、 ^{60}Co を混合した模擬廃液および四塩化炭素を用いて溶媒抽出を行った。その結果をFig.4-15に示す。この図によれば、 ^{137}Cs および ^{144}Ce のpH依存性は小さく、特にpH4以下での C/C_0 はほぼ1である。一方、2価イオン状と考えられる核種のpH依存性は大きく、 $\text{pH} \geq 8$ では C/C_0 が小さくなる。このことは、2価イオン状核種が高pH領域では OH^- との結合により加水化物を生成し⁴⁰⁾、非電離状態の成分が増加することを示唆している。深層地下水ではpHが9以上になる場合も報告されており²⁴⁾、pH変化に伴うこれらの砂層内挙動をカラム法によりさらに詳しく究明する必要がある。これについては、4.4.3.8で検討する。

4.4.3.4 共存陰イオンが挙動に及ぼす影響

一般的に再処理廃液は硝酸酸性であるが地下水中には塩素イオンが多く、沿岸に近い地下水では60 ppm以上⁴¹⁾、さらに深層では海水と同程度の塩分が含まれる場合もある。そこで、ここでは豊浦砂を20 cmに充填したカラムに4.4.3.3で使用した2種類の模擬廃液(pH2.8 塩化カルシウム溶液およびpH2.6 硝酸カルシウム溶液)を流入させ、小カラムを用いた場合よりも詳しい破過曲線を求め、挙動を検討する。Fig.4-16には塩化カルシウム溶液の模擬廃液2.5 τ を流入させた砂層吸着分布、Fig.4-17にはそれを1 τ 流入させた後、同量の塩化カルシウムのコンディショニング液で移動させた再吸着分布を掲げる。Fig.4-16の結果によれば流入端から10 cm程度までは2価イオン状核種の相対的吸着濃度が0.4~0.6とほぼ一定であるが、フロント位置のすぐ後方には一定濃度の流入境界条件であるにもかかわらず吸着分布にピークが現れている。流入端に近い部分では

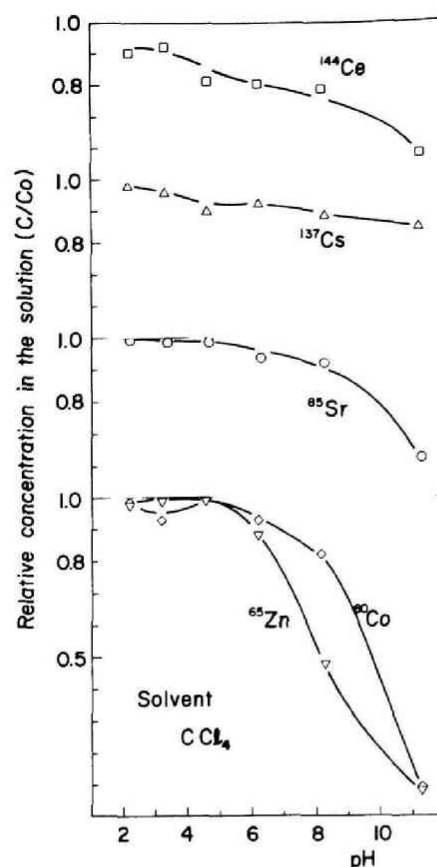


Fig. 4-15 The effect of pH on the residual concentration in 1 mN CaCl_2 aq. by the CCl_4 solvent extraction.

低pH値(2.8)の条件下で放射性核種が平衡状態にあるのに対し、フロント近辺では H^+ の影響の程度が小さく、固・液相濃度比が大きくなる。したがって、この現象は一旦砂層に吸着された流入端近辺の核種が H^+ により脱離され、濃縮された状態でフロント近辺に位置するために生ずるものと考えられる。 ^{106}Ru はこのような2価イオン状核種と類似したフロント形状を示すとともに、流入端近辺ではこれらと異なる被吸着能の大きい現象がみられ、この溶存形態が単一成分ではないことが推定される。これと類似した挙動を示す核種は ^{95}Zr および ^{95}Nb であるが、そのような傾向の程度は小さい。

Fig.4-17では2価イオン状核種の吸着分布は少しテーリング現象を示しているものの、それらの脱離速度は大きい。他方、 ^{95}Zr 、 ^{95}Nb 、 ^{144}Ce および ^{137}Cs の吸着分布は1τの塩化カルシウム液で流出されているにもかかわらず単調減少的であり、脱離されにくい様相が示されている⁴²⁾。 ^{110m}Ag の場合、Fig.4-16の分布に比べればFig.4-14の破過曲線の結果と矛盾しない脱離現象は観察されるが、ろ過機構による吸着を示唆するような2価イオンとは異なる分布であることが判る。

以上に述べた実験は砂層内でフロントをも含めて分布の形状を観察するために模擬廃液の流入量を少なくしたが、Fig. 4-16 にみられたフロント後部のピークを破過曲線として得るために 前述した2種(塩酸および硝酸酸性溶液)の模擬廃液10τを流入させて、それぞれを25τの塩化カルシウムおよび硝酸カルシウム溶液で流出させた。そして陰イオンの違いによる破過曲線および脱離後吸着分布を検討した。Fig.4-18にはこれら2つの破過曲線を示す。

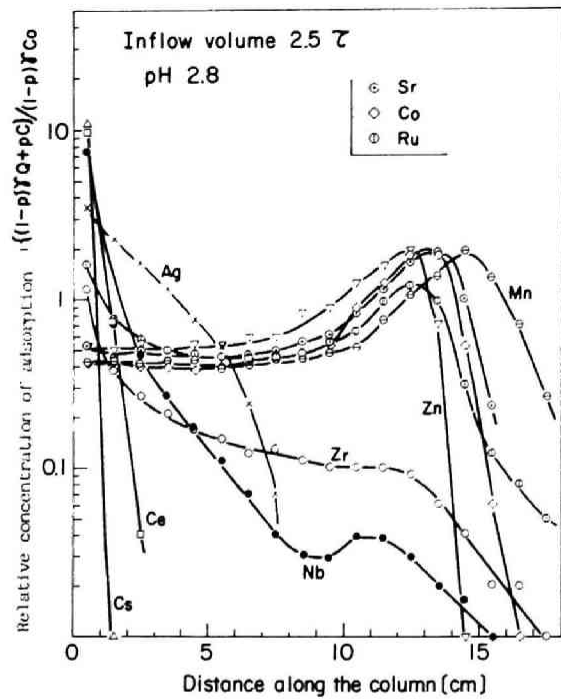


Fig. 4-16 Adsorption distributions along the 20 cm sand column after the inflow of 2.5τ stock solution (pH 2.8).

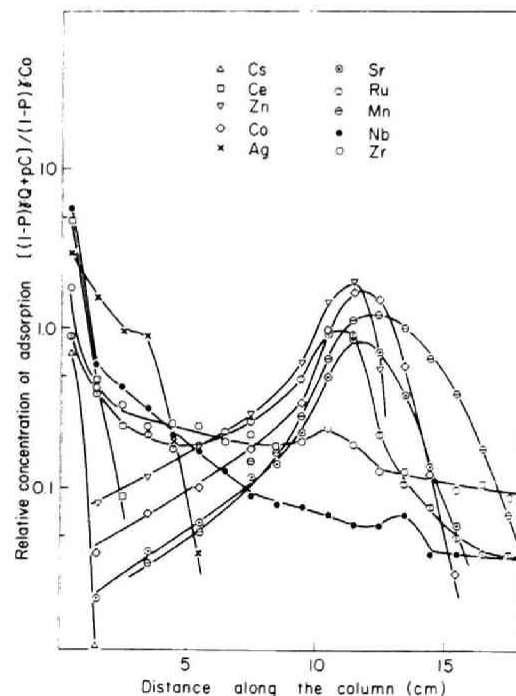


Fig. 4-17 Adsorption redistributins of radionuclides along the 20 cm sand column, where the 1τ slug of stock solution was leached with the same volume of 1 mN $CaCl_2$ aq..

これによれば、破過曲線の立ち上がりは硝酸溶液系(pH2.6)では2 τ 、塩酸溶液系(pH2.8)では3 τ となり、どちらの場合もフロント後部に $C/C_0 > 1$ なる流出部が認められる。したがって、砂層内吸着分布(Fig.4-16)のピークは H^+ により濃度が高められたことが明らかである。両者の破過曲線の違いは ^{110m}Ag については著しく、硝酸溶液系では流出液中に検出される。

Fig.4-18 の破過曲線を得た実験後の砂層吸着分布Fig.4-19 からはずぎのような特徴が示された。

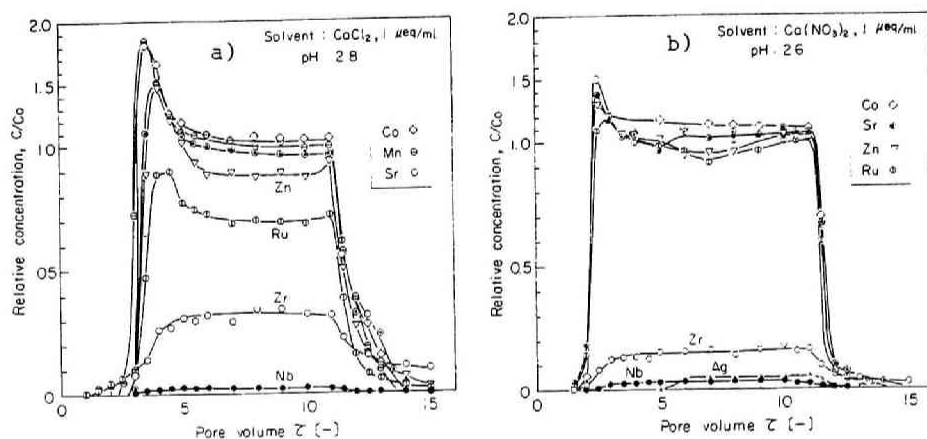


Fig. 4-18 Breakthrough curves for radionuclides stock solution.

- a) Inflow volume : 10 τ , pH : 2.8(HCl) column length : 20 cm
Leaching solution : 1 mN $CaCl_2$ aq., Leached volume : 25 τ
b) Inflow volume : 10 τ , pH : 2.6(HNO_3) column length : 20 cm
Leaching solution : 1 mN $Ca(NO_3)_2$ aq., Leached volume : 25 τ .

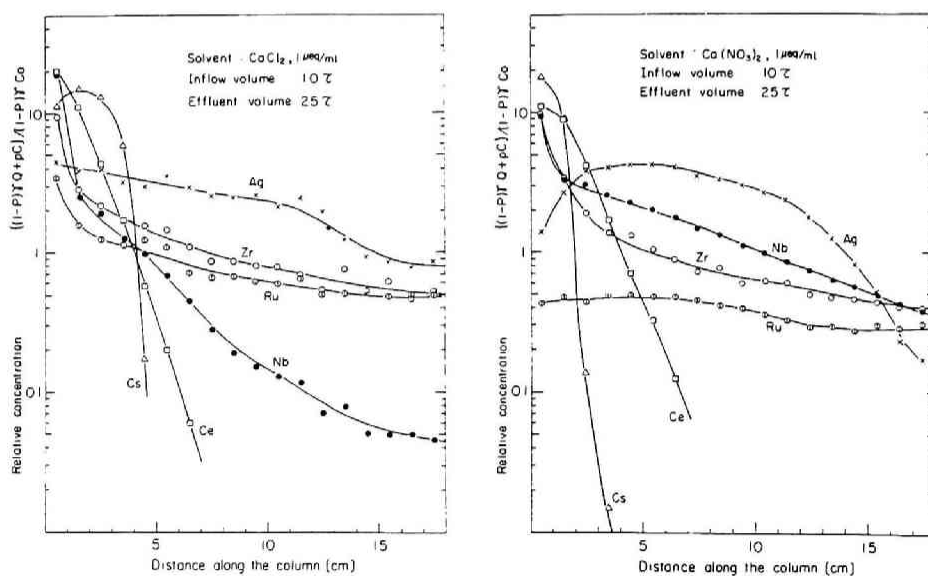


Fig. 4-19 Adsorption redistributions after the run shown in Fig. 4-18.

- i) 2価イオン状放射性核種は砂層カラムから流亡し、吸着分布には現れない。
- ii) ^{110}Ag については、硝酸溶液系では流入端近辺で脱離現象がみられ、イオン交換作用により吸着分布が移動する様相を呈している。これにたいし塩素溶液系ではFig.4-14の小カラムの実験から CaCl_2 溶液による ^{110}Ag の脱離現象も確認されているが、吸着分布をみれば硝酸溶液系のものとは異なり、流入端から順次脱離されるのではなく分布全体からその濃度按比例する形で脱離されている様相を呈している。したがって、この場合はイオン交換吸着によるものではないことが推定される。
- iii) ^{106}Ru については 脱離操作後も塩素溶液系では流入端近辺における吸着濃度の高い分布が認められるが硝酸溶液系では濃度の低いほぼ均一分布が残存しているにすぎない。したがって、塩素溶液系では複数の溶存成分の存在が考えられる。

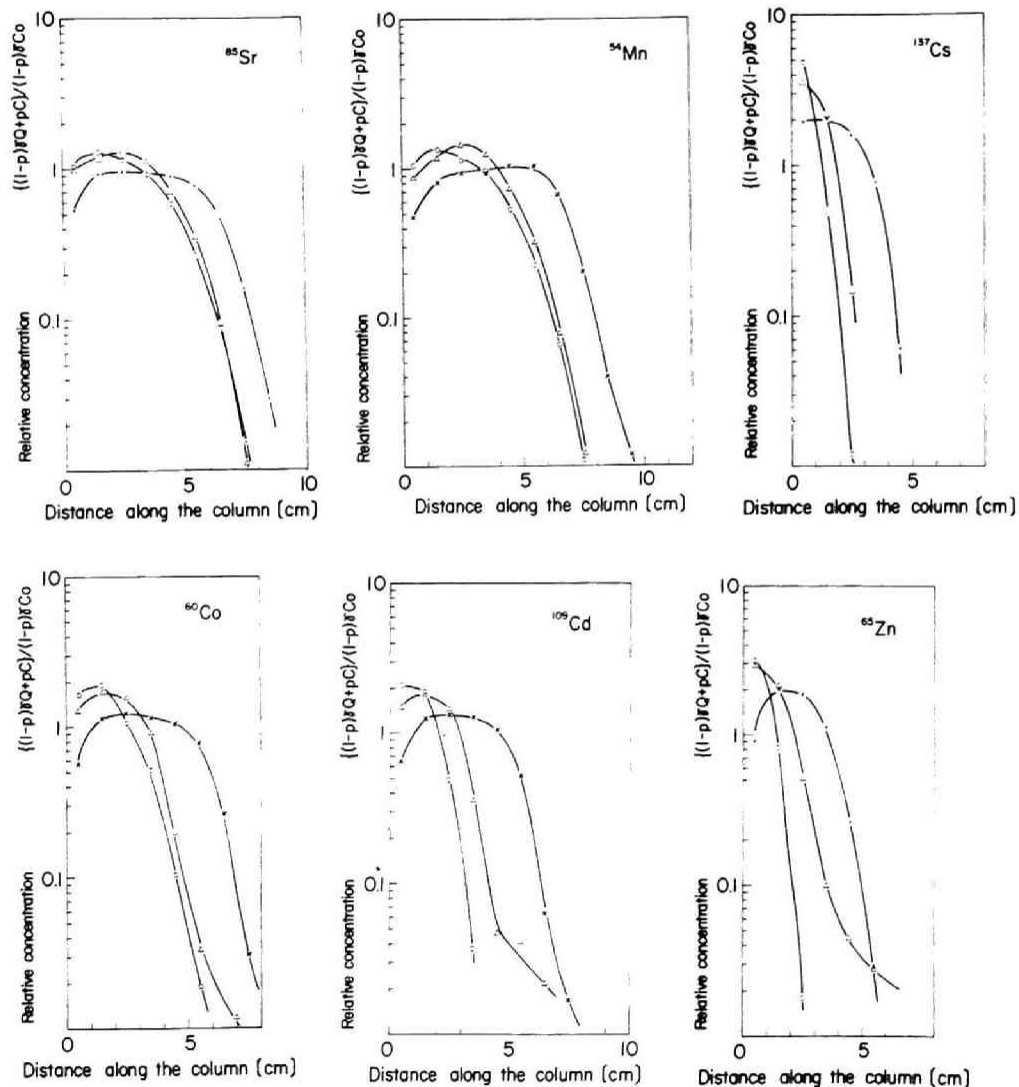


Fig. 4-20 The effect of carrier concentration on the adsorption distributions, where the inflow volume of the simulated radioactive solution was 1τ , and the concentrations of cations were adjusted to $10^{-3}(\circ)$, $10^{-2}(\Delta)$ and $10^{-1}(\times)$ mN.

以上のほか¹³⁷Csや⁹⁵Nbについても 共存する陰イオンの違いによる難脱離性成分量の差異は認められるが、これらについては再処理廃液(硝酸イオン系)の処分方法と処分環境(塩素イオン系)との状況に応じて残された研究課題の1つと考えられる。

以上のカラム実験では、放射性廃液が酸性であることを考慮して 低pHに調整した溶液を用いたが、廃液が汚染地点から流動するに従い地下水と混合され、pHもしだいに中性領域に変化することが考えられるので、以下の放射性核種挙動に及ぼす担体濃度の影響や流入量および再吸着分布の変化などを検討する実験に対しては中性溶液を用いる。

4.4.3.5 担体濃度が吸着分布に及ぼす影響

豊浦砂を充填した20 cmのカラムには⁸⁵Sr、⁵⁴Mn、⁶⁰Co、¹⁰⁹Cd、⁶⁵Zn、¹⁴⁴Ce、¹³⁷Cs、⁹⁵Zr、⁹⁵Nb、¹⁰⁶Ru および²⁰³Hg をトレーサーとして混合し、各々の担体(Ruを除く)濃度が 10^{-3} 、 10^{-2} および $10^{-1} \mu\text{eq}/\text{cm}^3$ となるように調整した3種類の模擬廃液(以下、 10^{-3} 、 10^{-2} および $10^{-1} \mu\text{eq}/\text{cm}^3$ 溶液と記す)を1 τ だけ流入させた。この場合の1価および2価イオンの吸着分布をFig.4-20 に掲げる。これによれば2価イオンの吸着分布形状は類似しており、それらの易動性の順位は $^{85}\text{Sr} \approx ^{54}\text{Mn} > ^{60}\text{Co} > ^{109}\text{Cd} > ^{65}\text{Zn}$ となる。また、この図によれば分布フロントの進行は、同じ1桁の違いでも高濃度の担体が含まれている溶液ほど速くなり、 $10^{-1} \mu\text{eq}/\text{cm}^3$ の場合のフロントの移動速度は濃度が2桁低いものと比べて約1.5倍となっている。一般的に等温吸着線がHenry型($Q=K_1C$)であれば、Fig.4-20 でも用いている3.3.3.4で定義した相対的吸着濃度は $\{K_1 + p/(1-p)\} C/C_0$ となり、 K_1 が一定であれば担体濃度によらず一定になる。Fig.4-20 に示された結果では、流入する原液中の個々の担体濃度が $10^{-1} \mu\text{eq}/\text{cm}^3$ と高くなれば K_1 が小さくなってHenry型吸着式に従わなくなるので、分布フロントが速く進行することが判る。このことから $1 \mu\text{eq}/\text{cm}^3$ のカルシウムイオンと平衡状態にある豊浦砂の場合は個々の担体濃度が $10^{-2} \mu\text{eq}/\text{cm}^3$ まで、すなわち液中での主なイオンであるカルシウム以外の総カチオン濃度が $10^{-1} \mu\text{eq}/\text{cm}^3$ までなら2価イオンの分配係数の濃度依存性は少ないと考えられる。

$10^{-1} \mu\text{eq}/\text{cm}^3$ 溶液を用いた場合の流入端1 cm砂層に吸着された固相濃度は $0.45 \mu\text{eq}/\text{g}$ であり、これは酢酸アンモニウム法により決定されたイオン交換容量の約10 %に相当する。したがって、本実験に用いている核種を混合した担体を添加していない放射性廃液の総イオン濃度が高々 $2.5 \times 10^{-3} \mu\text{eq}/\text{cm}^3$ であることから、この溶液を用いても砂層への吸着にさいして放射性核種間の相互作用は少ないと考えられる。

前述した小カラムによる実験でも流出液中に検出されないことが多い¹³⁷Csは 特に無担体状では被吸着能が大きい核種であるが、Fig.4-20 に示すように 担体濃度を高めるにつれて分布フロントの進行速度は大きくなり、 $10^{-1} \mu\text{eq}/\text{cm}^3$ 溶液の場合では2価イオンである⁶⁵Znとほぼ同程度になる。¹³⁷Csに関するこのような現象の、より詳細な検討は第5章で行う。

2価イオン以外では⁹⁵Zr、⁹⁵Nbおよび¹⁴⁴Ceの被吸着能が大きく、砂層では単調減少的な分布を示したが、流入量も1 τ と少なく 濃度差による分布の形状変化が小さかったので それらの図示は省略する。そして流入量を増した場合の分布の変化は次項で検討する。

4.4.3.6 流入液量に伴う吸着分布の変化

砂層に放射性核種が流入する場合、その流入量の増加に伴う吸着分布の変化を検討することは汚染地点近傍の初期様相を知るうえで意義のあることと考えられる。ここでは担体を添加せずに前述

した1 lの放射性核種を混合した模擬廃液を1、2および4 τ だけ流入させた場合の吸着分布を求めた。Fig.4-21 には挙動の類似している2価イオン状核種を、Fig.4-22 にはその他の核種の吸着分布の結果を掲げる。

Fig.4-21 をみれば、全般的に流入量の増加に伴って分布フロントが移動する様相を呈しているが、 ^{85}Sr や ^{54}Mn よりも易動性の小さい ^{60}Co 、 ^{109}Cd および ^{65}Zn については流入端近辺における吸着量も流入量の増加につれて大きくなっていることが判る。このような現象は、固・液両相間の濃度平衡が瞬間的には達成されていないことを意味している。また、Fig.4-22 の2価イオン状以外の核種の場合でも流入量の増加は流入端での吸着濃度の増加として現れ、分布形状が単調減少的であることと相まって明確なフロント部の移動はみられない。このように連続的に一定濃度の模擬廃液を

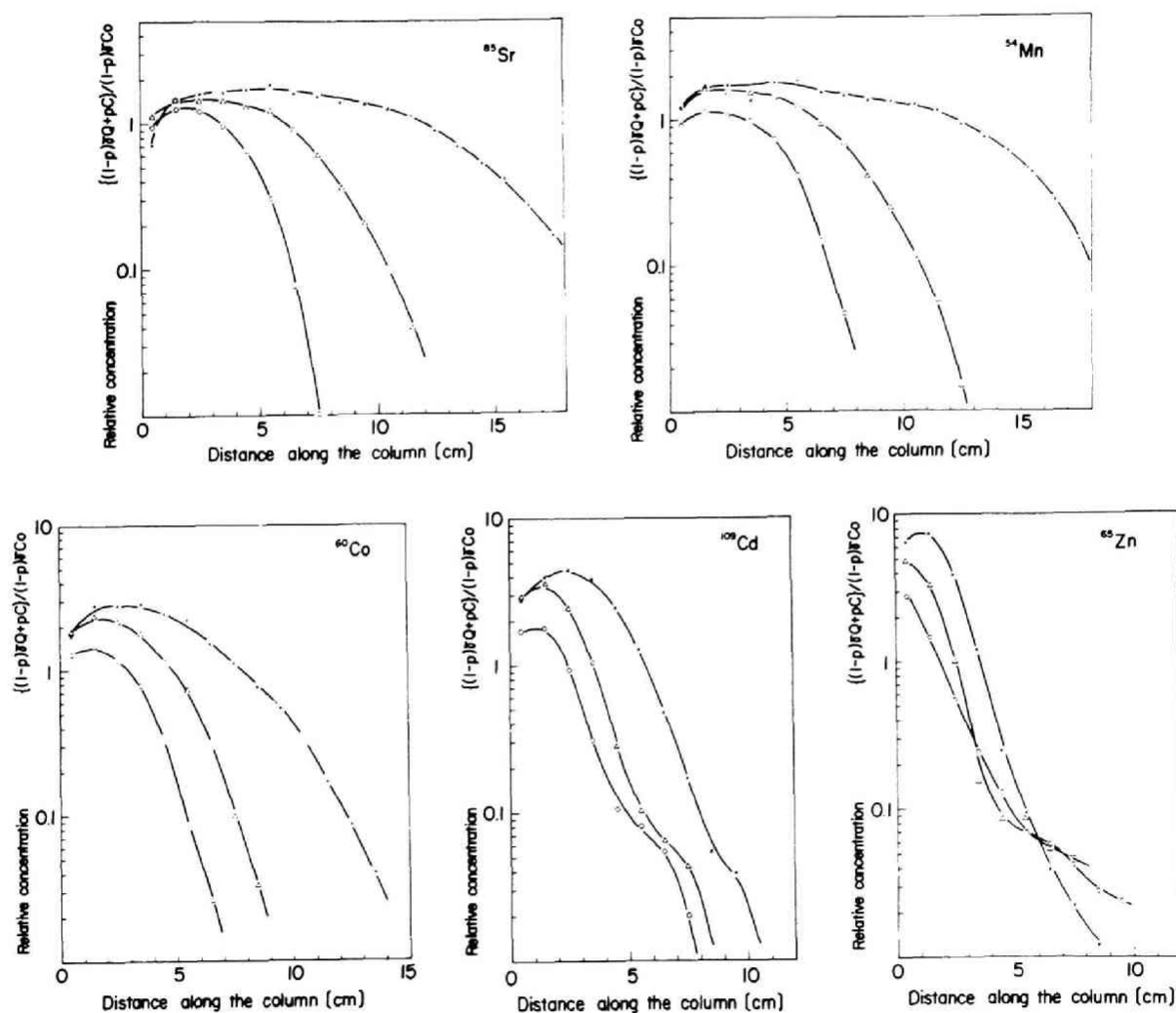


Fig. 4-21 The change of adsorption distributions of divalent ionic radionuclides as the increase of the inflow volume of stock solution, where the marks of o, Δ and \times denote the inflow volume of 1, 2 and 4 τ respectively.

流入させてもプラトー部とフロント部とが明瞭な分布には分離されない。したがって 核種の移動速度をフロントの平均的な位置から決定することはできないが、いま相対的吸着濃度が0.1 に相当するフロントの位置を基準にして、これをH T Oのような非吸着性物質のフロント位置と比較する。すなわち、流入液量が4 τ (間隙水移動が20 cm 長カラムの4 倍となる距離)に対する各核種の易動度の比率を求めれば以下になる。

$$\begin{array}{lll} {}^{85}\text{Sr} \rightleftharpoons {}^{54}\text{Mn} \rightleftharpoons {}^{203}\text{Hg} & : & 1/4, \quad {}^{60}\text{Co} : 1/6.7, \quad {}^{109}\text{Cd} : 1/10, \\ {}^{95}\text{Zr} & : & 1/11, \quad {}^{65}\text{Zn} \rightleftharpoons {}^{106}\text{Ru} : 1/13, \quad {}^{95}\text{Nb} : 1/16, \\ {}^{144}\text{Ce} & : & 1/20, \quad {}^{137}\text{Cs} : 1/40 \end{array}$$

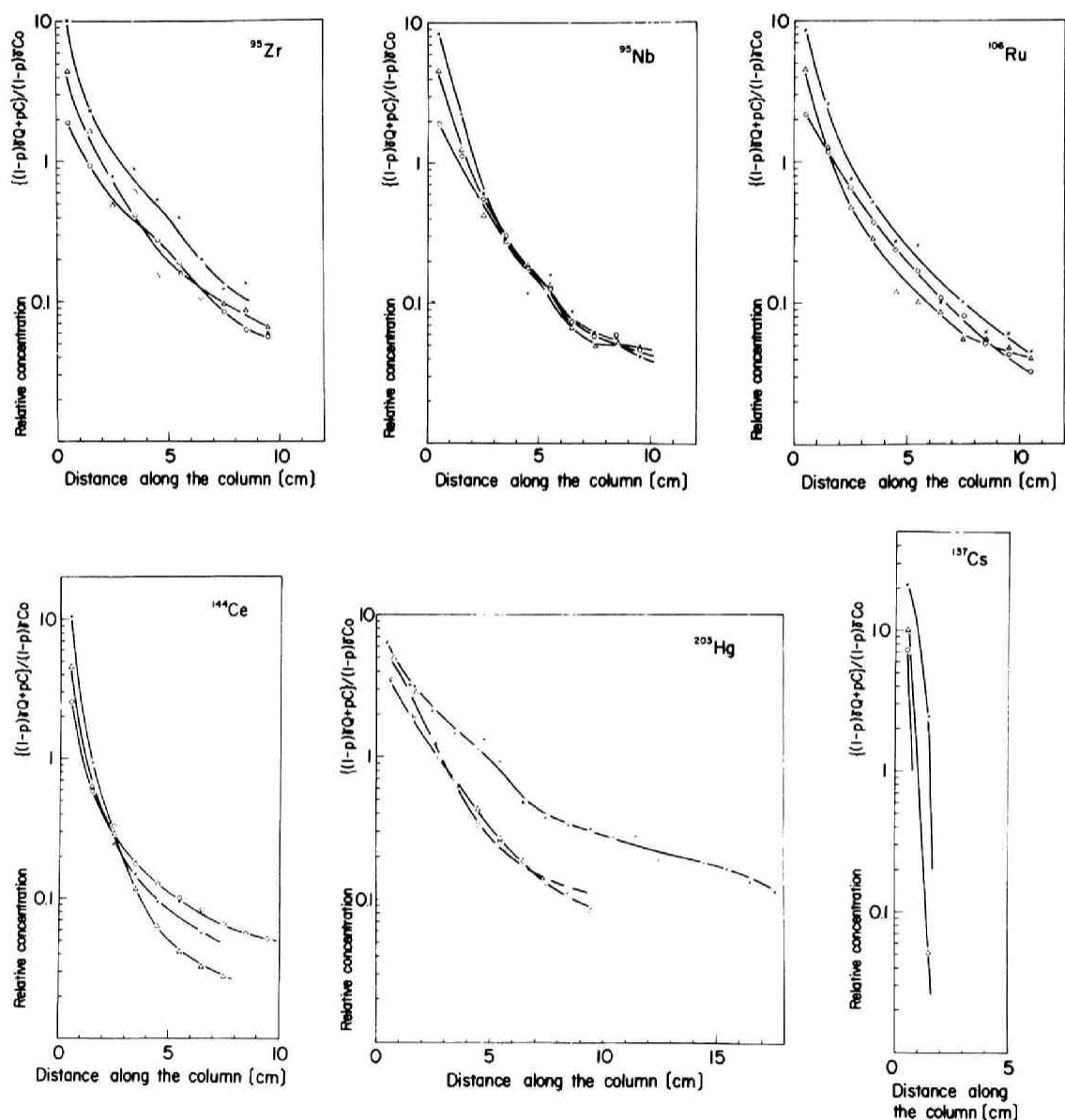


Fig. 4-22 The change of adsorption distributions for non-divalent radionuclides as the increase of the inflow volume of stock solution. The marks are the same as shown in Fig. 4-21.

他方、流入端における吸着濃度の大きさの順位は、同じ吸着分布から次のとおりである。

$$^{85}\text{Sr} < ^{54}\text{Mn} < ^{60}\text{Co} < ^{109}\text{Cd} < ^{65}\text{Zn} \approx ^{203}\text{Hg} < ^{106}\text{Ru} \approx ^{95}\text{Nb} < ^{95}\text{Zr} \approx ^{144}\text{Ce} < ^{137}\text{Cs}$$

これらの結果から、全般的に流入端での吸着濃度が高い核種の易動性は小さいことが明らかであるが、Fig.4-22 に示される ^{203}Hg や ^{95}Zr のように、このような傾向が一致しない核種も存在する。すなわち、これらの核種の流入端における吸着濃度は高いにもかかわらず、分布の先端の進行は速い。これはコロイドのような無極性粒子が砂層に捕促され難く、イオン状のものに比べて移動速度が大きいためと考えられる。

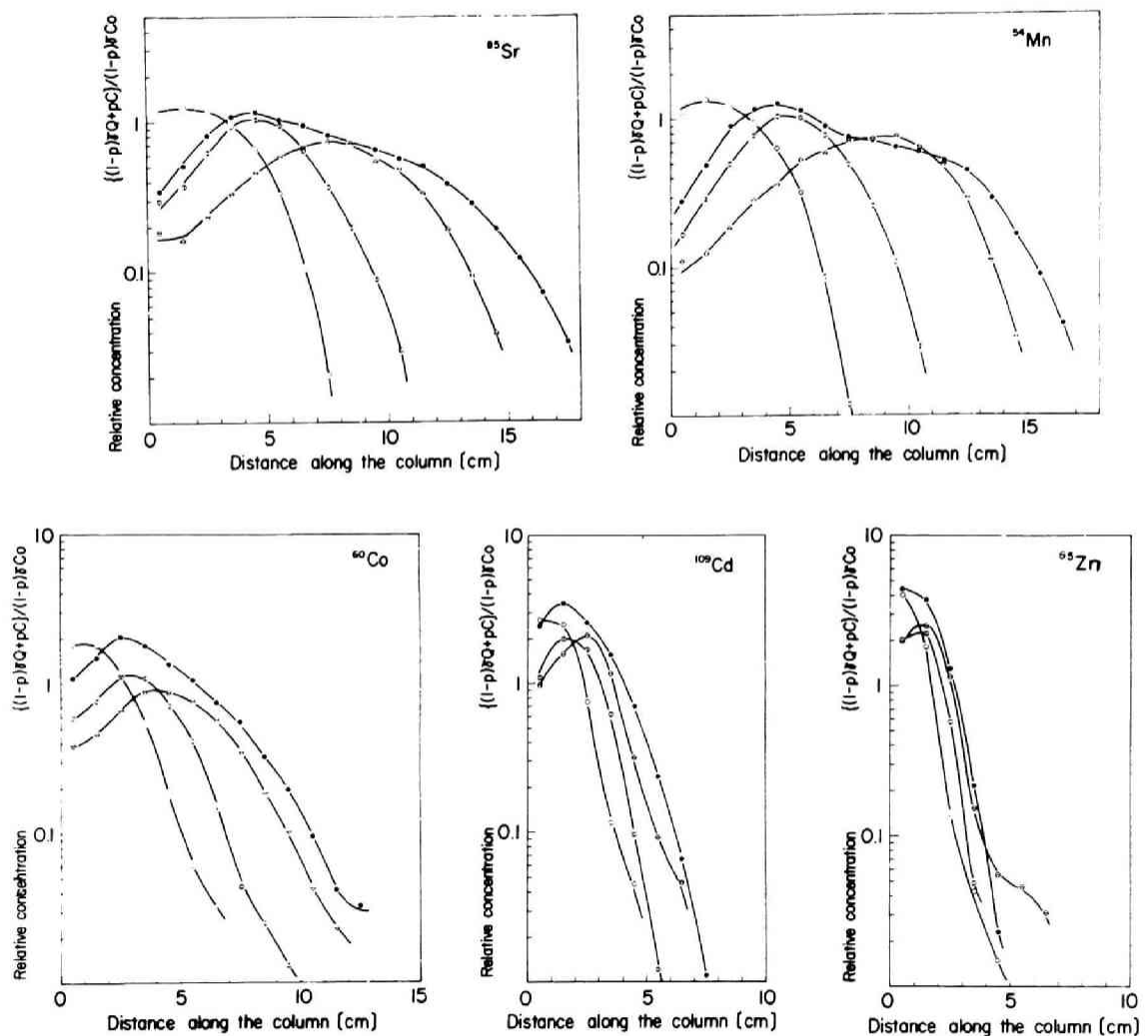


Fig. 4-23 Adsorption redistributions for divalent radionuclides, where the marks shown in the figures are as follows.

	Inflow volume	Leached volume
○	1 τ	—
Φ	1 τ	1 τ
e	1 τ	3 τ
●	2 τ	2 τ

4.4.3.7 脱離による再吸着分布の形状

4.4.3.5 および 4.4.3.6 では中性の模擬廃液を連続に流入させた場合の吸着分布から放射性核種の砂層内における挙動を検討したが、吸着分布帯すなわち汚染帯水層の移動を、より明瞭に観察するために一旦吸着させた分布を $1 \mu\text{eq}/\text{cm}^3$ の塩化カルシウム溶液により脱離させ、再分布した吸着帯を求めた。はじめに担体を添加していない希薄溶液の模擬廃液 1 τ を流入させ、これを上述した脱離液 1 τ により移動させた場合 (○印)、同じく廃液 1 τ を脱離液 3 τ により移動させた場合 (●印)、さらに前者の流入・流出条件を 2 度繰り返した場合 (●印) の再吸着分布を求めた。これらの結果を模擬廃液の流入 1 τ だけの場合 (○印) の分布と併せて 2 価イオン状のものについては Fig.4-23 に、その他の核種については Fig.4-24 に掲げる。

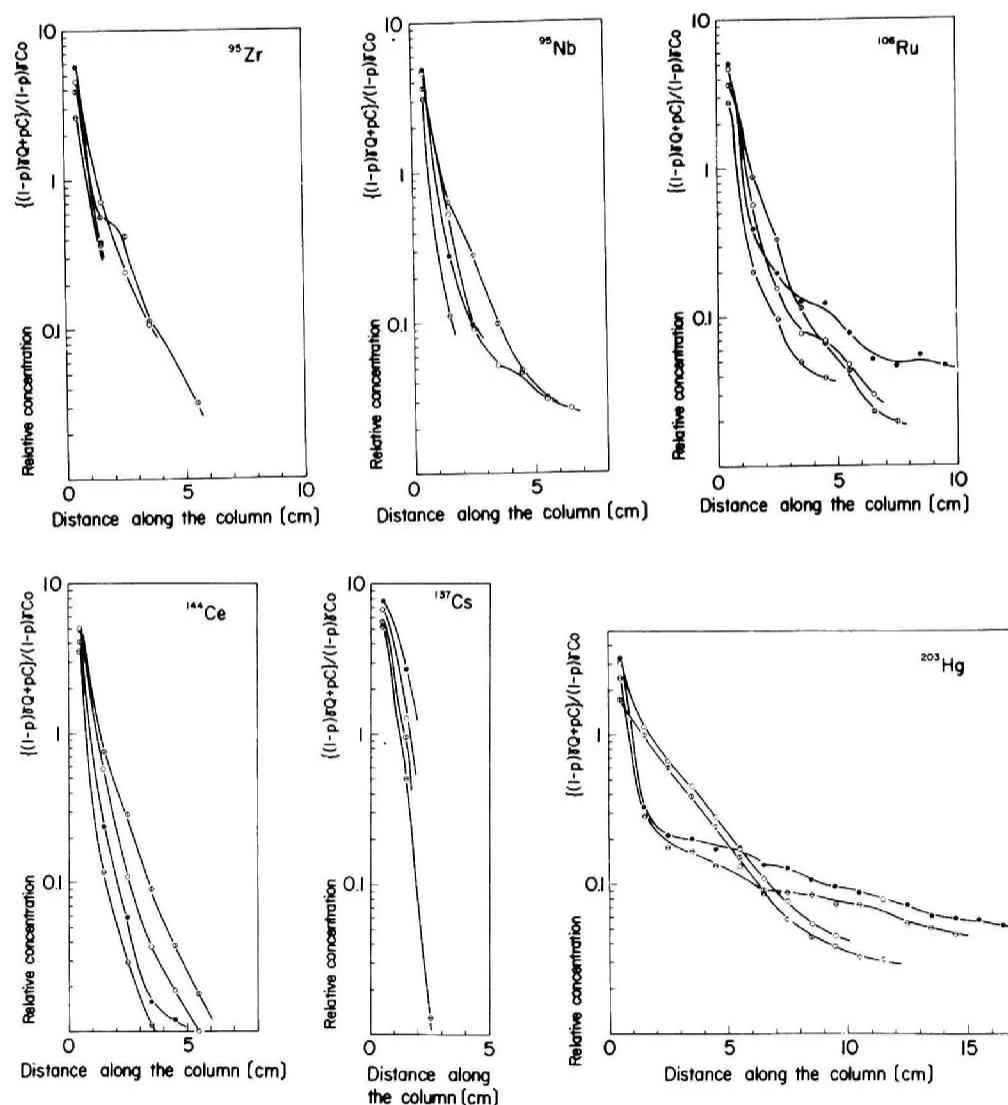


Fig. 4-24 Adsorption redistributions for non-divalent radionuclides, where the marks are the same as shown in Fig. 4-23.

Fig.4-23 によれば、2価イオン状核種は脱離液量が多いほど流入端近辺で吸着濃度は低下するが、 ^{85}Sr や ^{54}Mn に比べて ^{60}Co 、 ^{109}Cd および ^{65}Zn などの脱離量は少なく、砂層内の吸着分布がピーク値を中心とした対称的な分布の形状を維持して移動していない。また、流入端での吸着濃度が脱離液量に比例して減少せず、次第に脱離速度が遅くなっていることから、これらの吸着・脱離機構の厳密なモデル化についても容易ではないことが推定される。

Fig.4-24 に示されている2価以外の核種については、脱離操作により吸着分布が移動する様相は明確には現れず、吸着濃度のピークはつねに流入端に存在している。しかしながら砂層濃度が脱離液の流入につれて僅かではあるが減少する傾向を示していることから、完全な非可逆反応により吸着されているのではないことも判明した。

模擬廃液に担体を添加した $10^{-2} \mu\text{eq}/\text{cm}^3$ 溶液についても上述した方法と同様の条件で実験を行った。その結果を ^{85}Sr 、 ^{60}Co 、 ^{137}Cs および ^{203}Hg の場合についてのみFig.4-25 に掲げる。

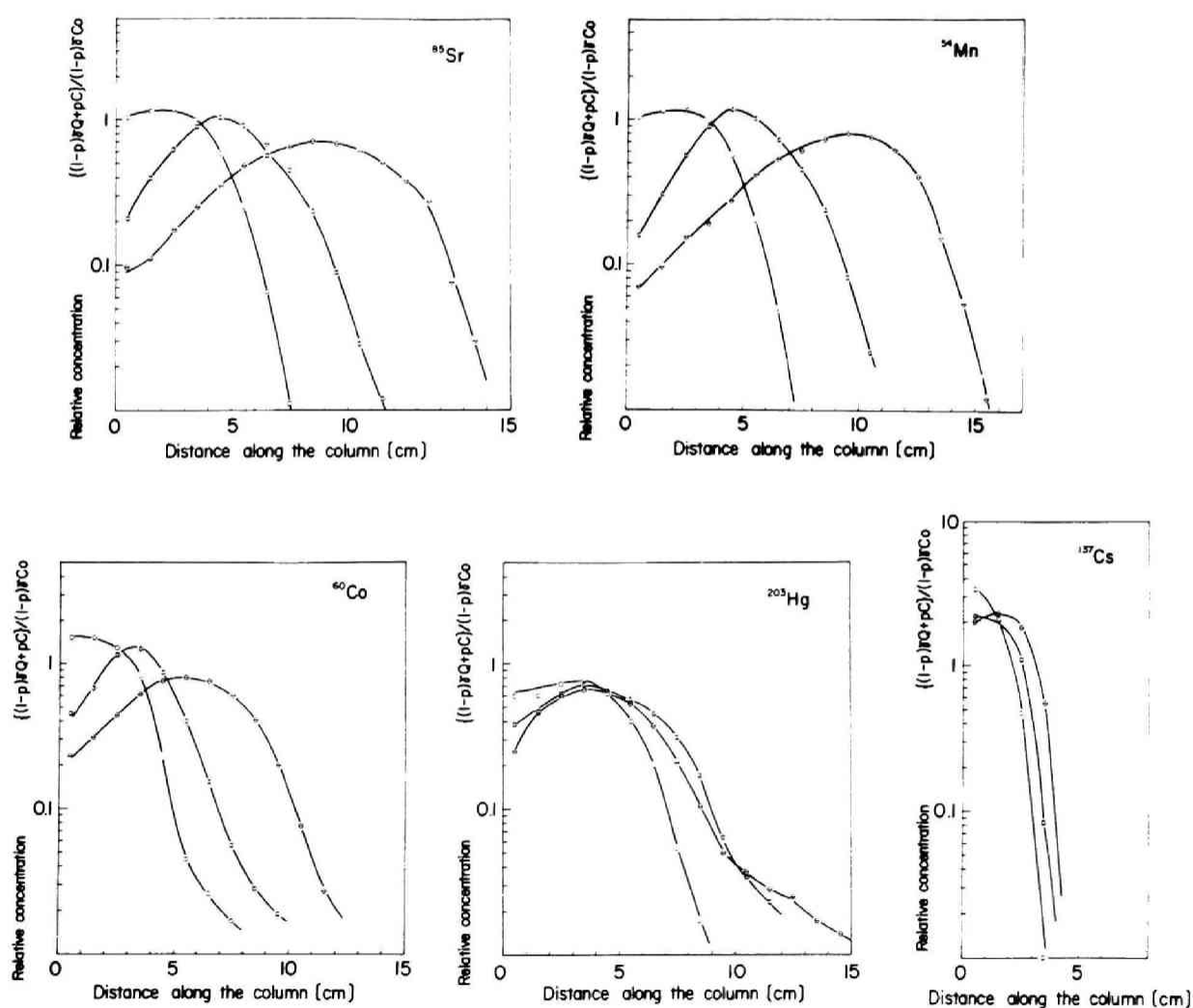


Fig. 4-25 Adsorption redistributions obtained by using the stock solution which was adjusted to $1 \times 10^{-2} \text{ mN}$ carrier concentration, where the marks are the same as in Fig. 4-23.

担体を添加した本実験において上述した希薄溶液の模擬廃液を用いた場合と異なる分布を示す核種は ^{137}Cs および ^{203}Hg である。 ^{137}Cs は無担体状では最も被吸着能の大きい核種の1つであるが、担体が添加された場合は前述したように分配係数が小さくなるだけでなく、脱離液量の増加によりフロントが移動する様相が認められ、同じように被吸着能が大きくても ^{144}Ce とは挙動が異なることが判る。 ^{203}Hg の分布フロントの移動も希薄溶液の廃液に比べて大きくなり、2価イオンと類似した分布を示しているがCsとは異なって、ここで用いた塩化第2水銀のHgはClとの共有結合により $:\ddot{\text{Cl}}-\text{Hg}-\ddot{\text{Cl}}:$ となり⁴³⁾、イオン化していないことを考慮すれば、この吸着機構はCsと同じではないと推定される。

4.4.3.8 pHをパラメーターにした吸着分布と破過曲線

4.4.3.2 および4.4.3.4のカラム実験では模擬廃液が酸性である場合を想定し、低pHの溶液を用いて核種の挙動を検討したが、 H^+ の吸着に及ぼす影響が大きいことから、ここでは模擬廃液のpHをパラメーターにして、それが吸着分布や破過曲線に及ぼす影響を評価する。

はじめに、pHを約3、4および6に調整した希薄溶液の模擬廃液を10 τ 流入させた場合の吸着分布をFig.4-26に示す。ここでもコンディショニングにはすべて1 $\mu\text{eq}/\text{cm}^3$ の CaCl_2 溶液を用いた。豊浦砂を使用したこの実験では液の流入量が多いため吸着分布のフロントが20cmの砂層から流出する。そこでこのフロントが流出した破過曲線もFig.4-27に掲げた。これらの結果からつぎのような傾向および特徴が認められる。

- i) 2価イオン状の核種はpH 3程度の溶液中では豊浦砂に対する吸着量が0.4~1の範囲で平衡状態が達成され一様な分布を示しているが、pHが高くなるにつれて H^+ の吸着阻害作用の効果が小さくなることから核種固有の砂に対する親和性を示している。pH 4では H^+ による吸着阻害の影響が流入端から5cm程度しか及ばず、pH 6ではほとんどその影響が認められない。この場合、各核種の相対吸着分布の濃度 $\{Q(1-p)/\gamma + pC\} / (1-p)/\gamma C_0$ とその順序は $^{65}\text{Zn}(2.0) > ^{60}\text{Co}(8) > ^{54}\text{Mn}(4) > ^{85}\text{Sr}(2.5)$ となる。そしてこの大きさの順位は核種が水溶液中で水酸基と結合しやすい傾向⁴⁰⁾にほぼ一致する。
- ii) ^{95}Zr および ^{95}Nb の吸着分布の形状は吸着濃度に差異はあるが全般的に類似しており、10 τ を連続的に流入させた場合でも単調減少的な吸着分布を示している。そして、流入端での吸着濃度は概ね ^{95}Zr よりも ^{95}Nb のほうが大きく、したがって破過曲線にみられるプラトー濃度は ^{95}Nb のほうが低い。この傾向はpHが大きくなるほど小さくなり、pH 6では著しい差異はなくなる。
- iii) ^{106}Ru の吸着分布はどのpHにおいても ^{95}Zr の分布と形状は類似しているが、pH 3の破過曲線にみられるように、低pHの場合は2価イオン状の核種と類似した挙動を示す成分も存在する。
- iv) ^{144}Ce はpH 6の場合、pH 3および4の分布に比べて著しく易動性が大きくなり、前述した ^{95}Zr 、 ^{95}Nb および ^{106}Ru と類似した吸着分布形状を示している。したがって、破過曲線においてもpH 3および4では流出液中に検出されなかったものがpH 6の場合には立ち上がり点が1 τ として、すなわち水と同じ速さで流動している。CeはpHが高くなるにつれて水溶液中では $\text{Ce}^{2+}(\text{OH})$ や $\text{Ce}^+(\text{OH})_2$ のような多核錯体の形成されることが知られている⁴⁴⁾が、これら4核種の吸着分布および破過曲線がpH 6で類似していることから、水中でも類似した溶存成分の存在が推定される。

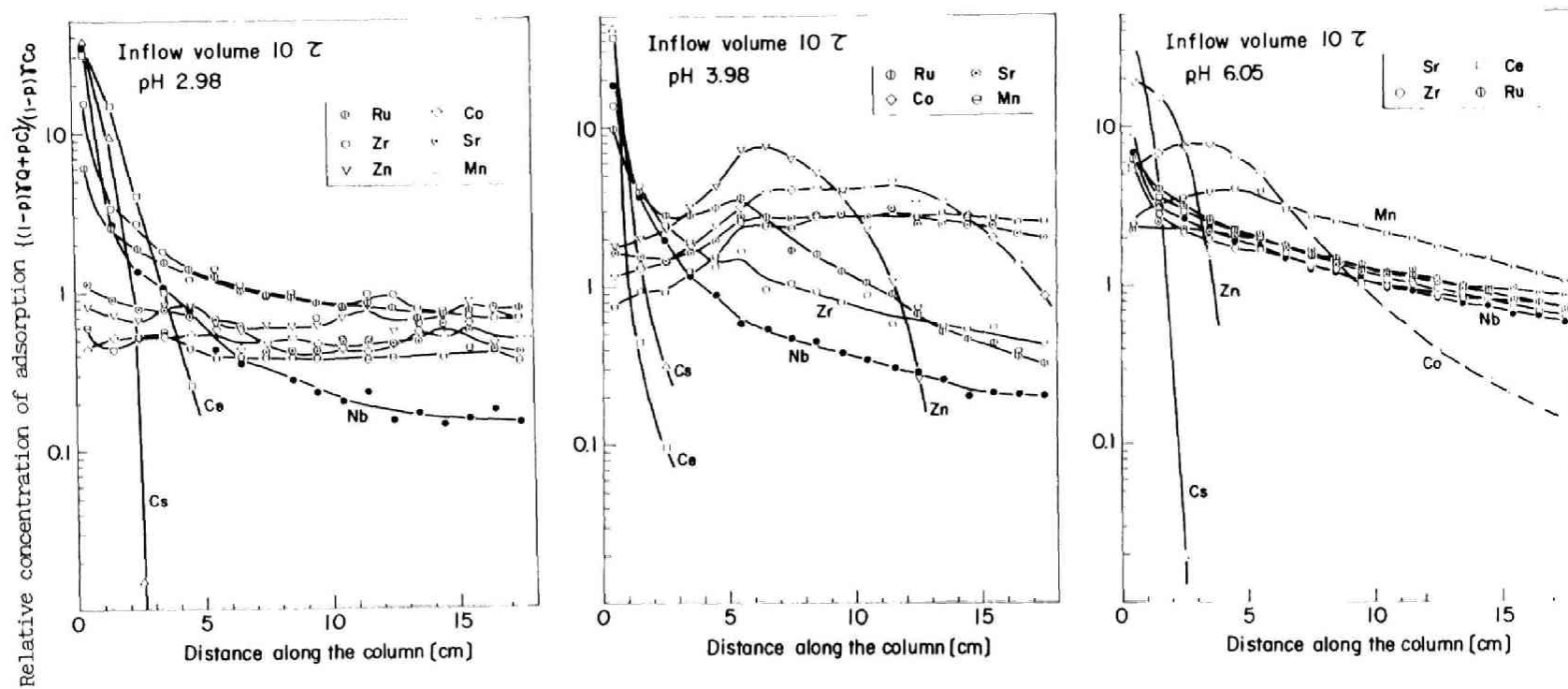


Fig. 4-26 Adsorption distributions for radionuclides obtained by introducing the stock solution of pH 3, 4 and 6, where the inflow volume was 10τ respectively.

以上、吸着分布の結果から 2 価イオン状核種およびそれ以外の核種も含めて pH 依存性の大きいことが明らかになったが、特に pH 3 付近での H^+ の易動性に及ぼす影響が大きいことおよび深層地下水では高 pH の水質も存在することなども考慮し、フロント部を含む分布の形状を pH をパラメータにしてさらに詳しく検討する。このため流入液量を 2τ とし、pH を 2、3、4、6、8 および 11 とした場合の吸着分布を求めた。その結果を 2 価イオン状核種については Fig. 4-28 に、その他の核種については Fig. 4-29 に掲げる。

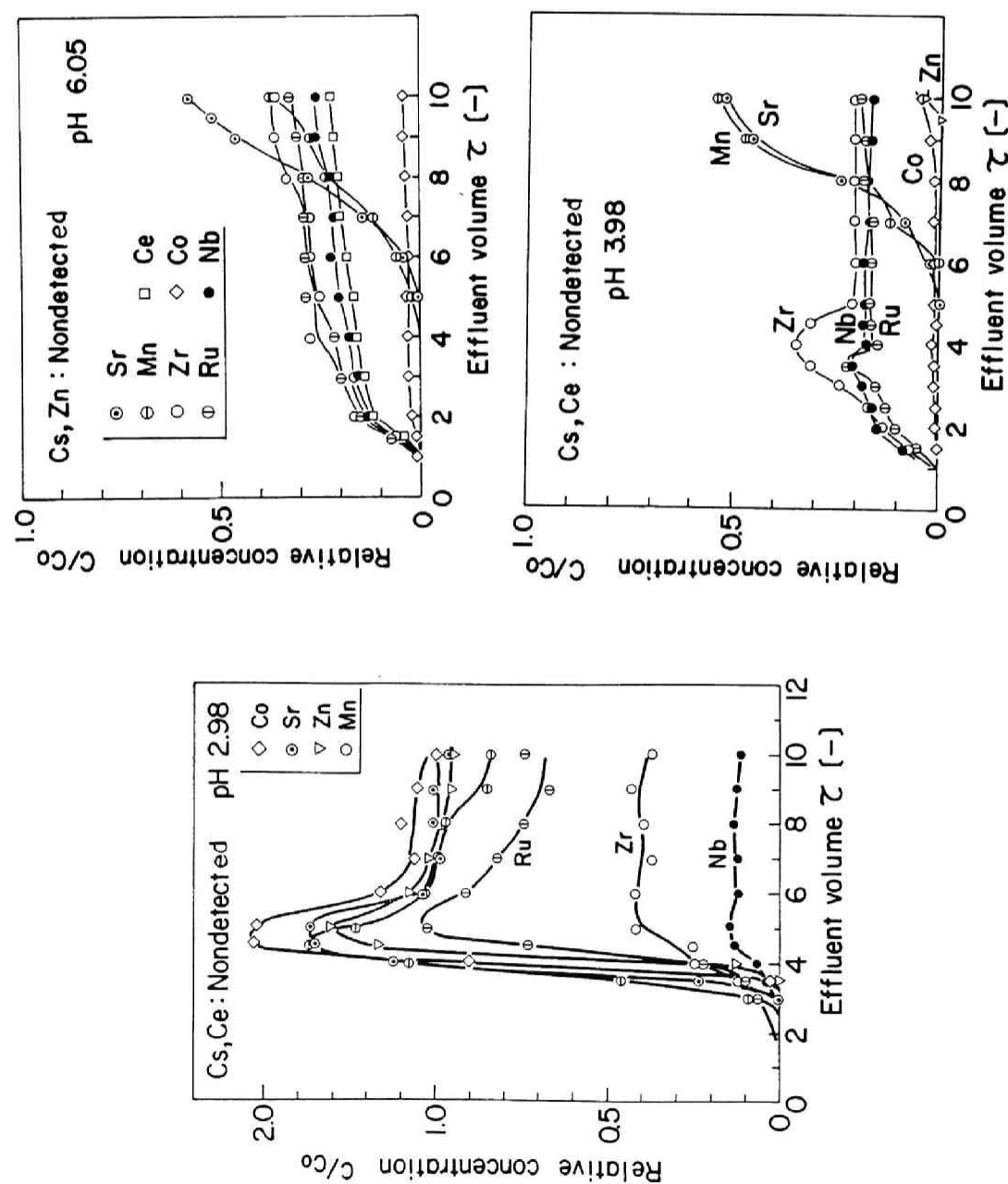


Fig. 4-27 The breakthrough curves observed in case of obtaining the adsorption distributions shown in Fig. 4-26.

Fig.4-28 によれば、pH 2 の場合は 2 価イオン状放射性核種は砂層にはほとんど吸着されていない。このことは実験的に得られた相対的吸着濃度が約0.3 であり、他方、砂層の間隙水濃度が流入する原液濃度にほぼ等しくて ($C/C_0 \approx 1$) 吸着濃度 Q がゼロの場合の相対的吸着濃度 $\{p/(1-p)\gamma\}$ が約0.28であることから明らかである。そして H^+ の吸着分布に及ぼす影響は pH 2 ~ 4 の範囲において最も著しい⁴⁵⁾ ことが判る。またこの図から、Fig.4-27の破過曲線でも観察される C/C_0 が1よりも大きくなる現象と砂層中の吸着分布に一定濃度液を流入させているにもかかわらずピークが出現している現象の対応していることが判る。カラム実験で低 pH の原液を流入させる場合、流入液のフロント付近では pH が中性の間隙水と混合されることにより pH が中性に近くなり、pH が低い溶液中に比べて土壌への放射性核種の吸着濃度は高くなる。そして放射性核種のフロントは流入する液のフロントに比べて遅くなる。この領域に上流から pH の低い溶液(原液)が流入すれば固・液相間の平衡は分配係数が低い状態に変化し、放射性核種が固相から液相へと脱離され、 C_0 よりも液相濃度が高められる。pH > 4 の原液でも pH が大きくなるにつれてフロントの易動度は小さくなる(被吸着能が大きくなる)が、中性領域ではこの影響の程度は小さい。このような傾向はバッチ法の結果とも一致しているが、水酸基の増加に伴い 2 価イオン状核種の土壌への親和性が増大す

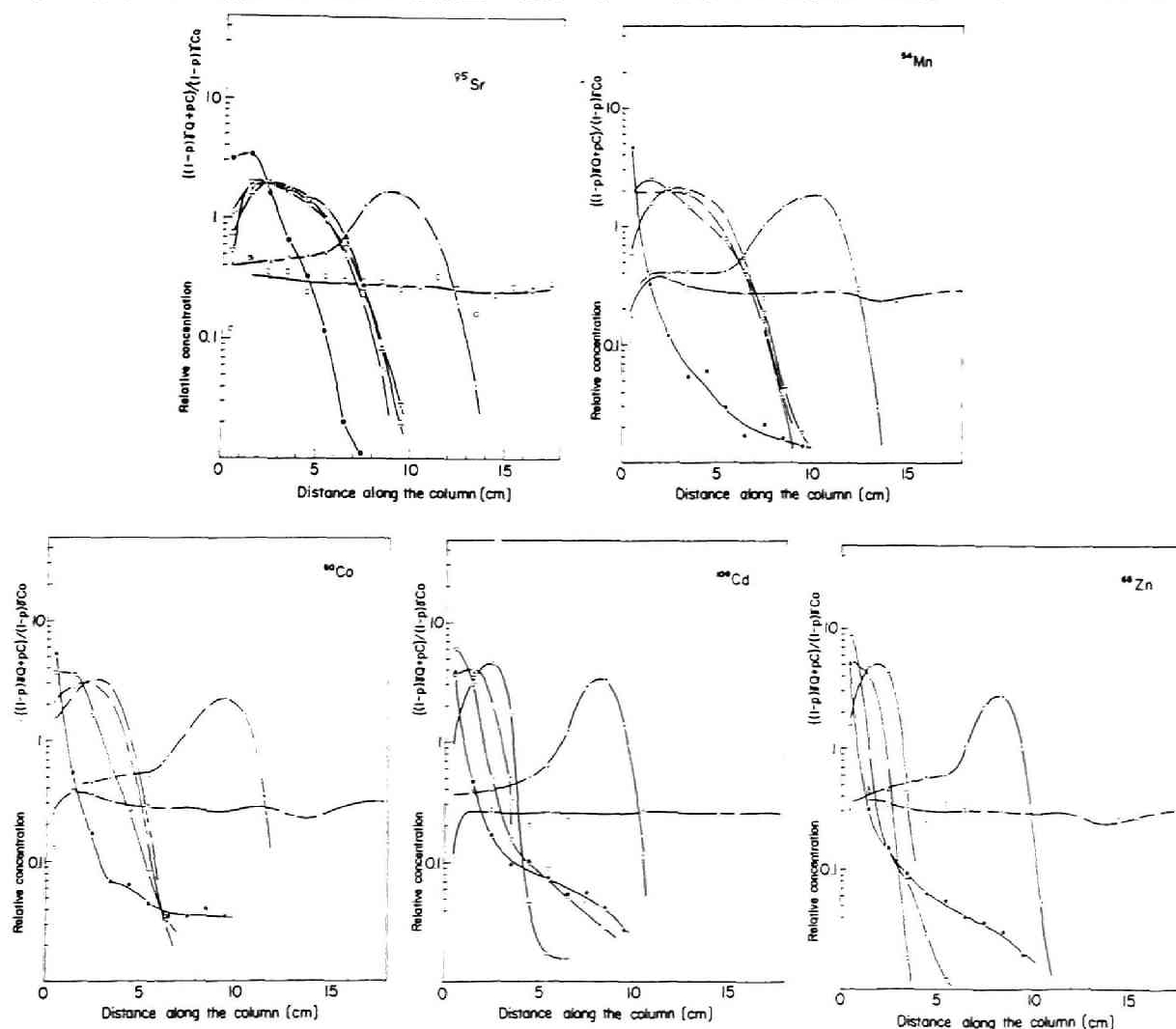


Fig. 4-28 The effect of pH on the adsorption distributions for divalent radionuclides, where the 2 τ of stock solution was introduced into the 20 cm column. The pH of inflow solution: \circ , 2.0; \times , 3.0; —, 4.1; \diamond , 6.1; \square , 7.1; \bullet , 11.1

る吸着機構の解明は研究課題として残されている。

2価イオン状以外の核種の場合、それらの分布は被吸着能が大きいため、流下方向に単調に減少する形状を示しているものが多く (Fig.4-29)、これらの分布の減少する勾配は単純にpHの大きさには対応していない。 ^{144}Ce の場合、pH 2では H^+ の吸着阻害作用が大きくて分布の進行は速いが、pH 3~4ではイオン交換力はその作用に打ち勝つため易動性は小さくなる。そしてpH > 6では再び OH^- との錯体形成のために被吸着能が小さくなり、易動性の大きい成分が存在する。 ^{106}Ru はpH 3以下では2価イオンに比べて流入端濃度は高いが、全般的にはそれらと類似した挙動を示し、この場合も複数の溶存形態成分の存在が推定される。そしてpH 4以上では ^{144}Ce と類似した分布形状を示し、さらにpHが高くなると ^{95}Zr や ^{95}Nb とも同様の OH^- 錯体形成によると考えられる易動性の大きい成分が存在する。 ^{203}Hg の場合は低pHでは2価および多価イオン状核種の間隔的な被吸着能を有するがpHが高くなるにつれて多価イオン状核種のように易動性の大きい成分が生成される。

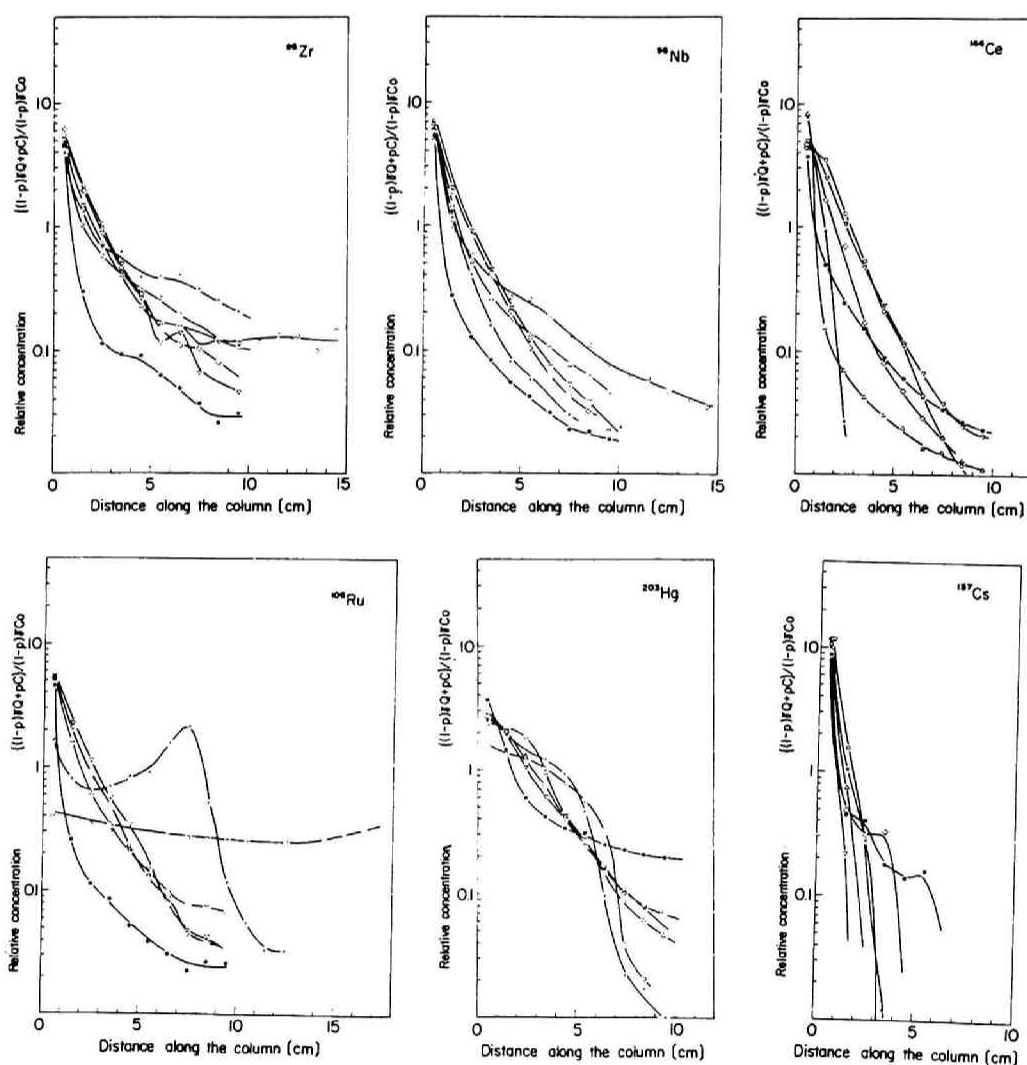


Fig. 4-29 The effect of pH on the adsorption distributions for non-divalent radionuclides, where the inflow volume was 2 τ respectively.

The pH of inflow solution: \circ , 2.0; \times , 3.0; \triangle , 4.1; \diamond , 6.1; ∇ , 8.1; \bullet , 11.1

4.5 結 語

飽和帯水層内における放射性無機陰イオンの挙動は、共存イオンなどの化学的因子により大きな影響を受けるため、土壌のイオン交換容量に基づく吸着現象からだけではそれを評価することはできない。4.3では地下水中に主として存在するカルシウムイオン共存下における陰イオンの挙動を主にカラム法を用いて検討した。

塩素イオンは硝酸イオンと同様に、カルシウムイオンが20 ppm程度の模擬地下水中では難溶性化合物を形成せず、溶解性の大きいイオンであることから、砂層に全く吸着されないH₂Oとほぼ同じ挙動を示した。また、実際の地下水環境でも安定な塩素イオンが多く含まれていることから、陰イオン交換による³⁶Clの吸着も少なく、易動性はやはり大きいと考えられる。

リンのカルシウム塩は非常に溶解度が小さいため、希薄濃度下でもイオン状、分子状およびコロイド状などの複雑な溶存形態を示す。カラム実験では破過曲線の立ち上がりが速く、³⁶ClやH₂Oと同じ速さで移動すると考えられる成分も存在するが、全般的には非常に強く砂層に吸着・固定され、CaCl₂溶液や蒸留水では一旦吸着された³²Pは脱離されなかった。したがって、大部分の³²Pは土粒子表面でカルシウムとの難溶性化合物を形成するため地下水中での易動性は小さい。

溶解度積から原液中ではカルシウムと沈澱を形成しない溶液を用いた硫酸イオンの破過曲線は立ち上がりが遅れ、カチオンによるイオン交換吸着に基づく曲線と類似したものが得られた。しかしながら、蒸留水を溶離液とした場合、原液濃度の数倍の硫酸イオンが流出されたことからこの吸着機構が土粒子表面での化学的な反応に基づくものであることが判明した。そしてこの反応定数が見かけ上、イオン交換の平衡定数と類似しているため、立ち上がりの遅れる破過曲線が得られたものと推定された。したがって、実際の地下水中に³⁵Sが混入した場合、その濃度に応じて間隙水に一定の遅れを生じて流動するものと考えられる。

¹³¹Iの破過曲線の形状は³²Pと同様に、立ち上がり点に関しては間隙水に対する遅れがほとんど見られず、また矩形波状流入条件に対する破過曲線もやはり矩形状であり、CaCl₂溶液や蒸留水による脱離現象は変わらない。しかしながら、破過曲線のプラット濃度は³²Pに比べて高く、その濃度は流入原液のpHや担体濃度により影響を受ける。そこでこれらをパラメータとして溶媒抽出法や砂層吸着分布を求めた結果、水溶液中でのヨウ素の溶存形態には少なくとも2つ、すなわち砂層によく吸着される分子状成分と、Cl⁻と同様にほとんど吸着されないで間隙水とほぼ同じ速さで流動する成分とが共存していることが判明した。

以上のように、砂層中における種々の陰イオン状放射性核種の吸着現象は様々な土壌-水系の環境因子によりその機構を異にするものであることを例証したが、さらに実際のフィールドに、より近い場での研究の累積が必要である。

4.4では環境土壌水中に放射性廃液が漏洩した場合、もしくは放射性廃液の地層処分を想定した場合に、放射性核種の地下水中での挙動が廃液の成分や地下水の水質により大きく変化することが考えられるため、主として廃液中の溶質濃度、pH、溶離条件などをパラメータにしたカラム実験により放射性核種の吸着特性および砂層内での易動性を検討した。

飽和土壌水中においてCa²⁺とのイオン交換反応により吸着・脱離されて移動する放射性核種は主として2価イオン状のものであり、通常、その易動性の大きさの順序は⁸⁵Sr ≈ ⁵⁴Mn > ⁶⁰Co > ¹⁰⁹Cd > ⁶⁵Znであった。これらの放射性核種の挙動は担体濃度やpHの影響を受ける。例えば石英細砂に対しては流入する放射性模擬廃液中の総イオン濃度が10⁻¹ μeq/cm³(砂の陽イオン交換容量の約10%

の固相吸着濃度に相当する液相濃度)以上の場合には、吸着フロントの移動距離は2桁低い濃度のフロントに比べて5割程大きくなった。模擬廃液が酸性である場合もこれらの易動性は大きく H^+ の影響を受けた。カラム実験によればpH 2以下では2価状の核種はほとんど砂層に吸着されず、間隙水と同程度の速さで移動する。pH 2~4ではこの影響によるフロント移動の変化が大きいだけでなく、吸着分布フロントの後部には H^+ によって移動の速められた放射性核種が濃縮された状態で存在し、一定濃度の流入境界条件であるにもかかわらず、濃度ピークの存在することが明らかにされた。pH 4~8ではpHの易動性に及ぼす影響は小さい。pH 8以上では、2価イオン状金属元素も加水分解作用により OH^- と結合することは知られているが、砂層中でも被吸着能は大きくなるとともに一部はpHが中性の場合に比べて易動性が大きくなるようなイオン交換現象とは異なる機構による吸着現象が認められた。土壌粒子構成については、一般的に微粒子成分の多い細土は粗砂よりも多くの放射性核種を吸着することをカラム法により確認したが、 $74\mu m$ 以下の成分を除去した試料と未処理の同じ試料に対する2価イオン状放射性核種の分配係数をバッチ法により測定した結果、後者に対して得られた値は前者の2~5倍程度であることが明らかにされた。

2価イオン状以外の放射性核種(^{144}Ce 、 ^{95}Zr 、 ^{95}Nb 、 ^{106}Ru 、 ^{137}Cs)のうち、 ^{137}Cs を除いたものはpH 6以上の領域で類似した挙動を示した。すなわち、被吸着能は ^{85}Sr および ^{54}Mn よりも大きい、 ^{137}Cs 、 ^{65}Zn より小さく、 ^{60}Co と同程度であった。しかしながら、それらの吸着分布の形状は2価イオン状核種とは異なり、吸着濃度が流入端で最大となる単調減少的であるとともに破過曲線の流出液での立ち上がり点は2価イオン状核種よりも速く、それらの流出液濃度比(C/C_0)は0.2~0.3の範囲でほぼ一定値を示した。このことは多価イオン状の放射性核種の一部がpHの中性領域において例えば $Ce(OH)^{2+}$ のような多核錯体として溶存し、土壌粒子に吸着されるとともに、被電離状態となる分子状の核種が一部、間隙水と同程度の流速で移動するものと推定したがこれら多価イオン状核種の吸着機構についても更に研究を累積する必要がある。 ^{144}Ce 、 ^{95}Zr 、 ^{95}Nb 、 ^{106}Ru などの個々の被吸着能に対する H^+ の影響はその濃度により微妙に変化するが、模擬廃液のpHが低くなるほど一般的に多価イオン状核種の被吸着能は大きくなり、2価イオン状核種とは逆の傾向を示した。また、2価イオン状核種よりも被吸着能が大きいため、 Ca^{2+} との交換反応による明確な脱離の傾向は認められず、非可逆的な反応形態を示すが、その一部は僅かに脱離される。 ^{106}Ru は上述した2価イオン状核種と多価イオン状核種が混在した吸着分布および破過曲線を示し、溶存形態が単一ではないことが明らかにされた。 ^{95}Zr 、 ^{95}Nb もこのような類似した傾向を示すが、その程度は小さい。模擬廃液中共存陰イオンが NO_3^- であるとき、 Cl^- が共存する場合と異なる挙動を示す核種は ^{110m}Ag および ^{106}Ru であった。すなわち、硝酸酸性中のこれらの核種は塩酸酸性中における場合よりも脱離されやすい。これは Cl^- との結合が、より難溶性化合物を生成することに基づくものと推定された。

上述したような知見は現象をありのままに観察した実験結果により得られたものであり、砂層内における放射性核種の挙動に及ぼす種々の影響因子とその程度の概要がほぼ明らかにされた。

参 考 文 献

- 1) Lennemann, W.L. : Management of radioactive aqueous wastes from U.S. Atomic Energy Commission's fuel reprocessing operation, experience and planning, Management of radioactive wastes, p.357, OECD, 1972.
- 2) Winter, M., L.A.Koning and H.Schuler : A case of tritium contamination of ground water, Proc. of VIth International Congress of IRPA, Vol.2, p.621 1977.
- 3) 毎日新聞 : 4月23日、1979.
- 4) ゲラーシモフ、グラーツフスカヤ : 土壌地理学の基礎、築地書館、p.45, p.54, p.119 p.203 1963.
- 5) 川村一水、船引真吾 : 農林土壌学、養賢堂、p.215 1969.
- 6) 菅野一郎 : 日本の土壌型、農山漁村文化協会、p.188, p.211, p.246 1972.
- 7) ヤーゲンソンス : コロイド化学、培風館、p.13, p.81 1973.
- 8) 渋谷政夫 : ^{32}P 利用による水稻圃場実験、Radioisotopes, Vol.23, p.369 1974.
- 9) Nishigaki, et al. : Study on the improvement of fertilizer dressing and soil management in the rice field, Soil and Plant Food, Vol.4(3), 1958.
- 10) Gardner, W.R. : Movement of nitrogen in soil, Soil Nitrogen Agronomy, Vol.10, p.550, 1965.
- 11) Molen, V.W.H. : Desalinization of saline soils as a column process, Soil Sci. Vol. 81, p.19 1956.
- 12) IAEA : Guidebook on nuclear techniques in hydrology, Tech. Rep. Series No.91 1968.
- 13) Pleul, H.C. : Under ground pollution analysis and control, Water Research Vol.6, p.1141 1972.
- 14) 高橋幹二 他 : 土砂試料中におけるヨウ素ガスの挙動、保健物理、Vol.9, p.211 1974.
- 15) Champlin, J.B.F. and G.G.Eicholz : Fixation and remobilization of trace contaminants in simulated subsurface aquifers, Health Phys., Vol.30, p.215 1976.
- 16) 日本放射性同位元素協会 編 : 放射性同位元素等による放射線障害の防止に関する法令集、p.81 1969.
- 17) Sodd, V.J. et al. : Concentrations of the medically useful radionuclides, technetium-99m and iodine-131 at a large metropolitan waste water treatment plant, Health Phys. Vol.28, p.355 1975.
- 18) 長島引三、富田 功 : 分析化学、p.266、p.32、裳華房、東京、1969.
- 19) 天正 清 : 開田赤枯病の原因、稲によるヨウ素の特異的吸収を解明、Isotopenews、Vol. 277、p.6 1977.
- 20) 日本化学会 : 放射性物質、丸善、p.22 1976.
- 21) 筒井天尊、木村捷二郎 : 京都大学原子炉実験所における放射性廃水の水質について(I)、KURRI-TR-92、1971.
- 22) 土木学会 : 土木工学ハンドブック、技報堂、p.544 1964.
- 23) 東京大学農芸化学教室 編 : 実験農芸化学、朝倉書店、p.59 1970.
- 24) 山本莊毅 : 地下水調査法、古今書院、p.219、p.214、1957.

- 2 5) 福井正美、桂山幸典 : 京都大学原子炉実験所高中性子束建家予定地周辺の地下水に関する調査研究、KURRI-TR-162、p.6 1977.
- 2 6) 福井正美、桂山幸典 : 飽和砂層内における放射性核種の挙動に関する研究(II)、石英砂層カラムによる放射性無機陰イオンの破過曲線について、保健物理、Vol.11, p.193 1976.
- 2 7) 天正 清 : 湛水土壤・水稻系における微量無機成分の挙動に関する R I 技法による研究、近代農業における土壤肥料の研究、日本土壤肥料学会編、p.63 1973.
- 2 8) 山根一郎 : 土壤学の基礎と応用、農山漁村文化協会、p.74 1971.
- 2 9) 福井正美、桂山幸典 : 環境中における微量放射性物質の動態に関する研究、昭和50年度文部省科学研究費総合(A)研究報告書、p.23、1976.
- 3 0) 千秋信一 : 新エネルギー技術開発の展望と土木技術者への期待、土木学会誌、Vol.63-1 p.6 1978.
- 3 1) 井上頼輝、森澤真輔 : 放射性核種の土壤と水との間の分配係数値、日本原子力学会誌、Vol.18(8), p.524 1976.
- 3 2) 筒井天尊、西牧研壮 : 放射性核種の土砂への分配に関する基礎的研究、放射性陽イオンの交換体への分配におよぼす共存 Ca^{2+} と Mg^{2+} の影響、KURRI-TR-151、1977.
- 3 3) 福井正美、桂山幸典 : 飽和砂層内におけるCsおよびSrイオンの吸着モデルに関する研究、土木学会論文報告集、第254号、p.37 1976.
- 3 4) 岩井重久、筒井天尊、西牧研壮 : 再処理廃液中核種の地中移動、日本原子力学会誌、Vol.10(8), p.435 1968.
- 3 5) 井上頼輝、森澤真輔 : 非イオン状 ^{90}Y の地中移動、日本原子力学会誌、Vol.18(7), p.47 1976.
- 3 6) 福井正美、桂山幸典 : 飽和砂層内における放射性核種の挙動に関する研究(III)、石英砂層カラム内における長寿命放射性核種の移動に及ぼすpHの影響、保健物理、Vol.13, p.93 1978.
- 3 7) Weart, W.D. : WIPP, A bedded salt repository for defence radioactive waste in Southeastern New Mexico, Radioactive Waste in Geologic Storage, ACS Symp. Ser. p.34 1979.
- 3 8) 福井正美、桂山幸典 : 土壤水中における長寿命放射性核種の移動、保健物理、Vol.11, p.275 1976.
- 3 9) 半谷高久 : 汚染水質機構、共立出版、p.43 1973.
- 4 0) 飯村康二 : 土壤中における重金属の行動について、とくに水田土壤中における重金属の有効性を中心として、近代農業における土壤肥料の研究、日本土壤肥料学会編、養賢堂、p.47 1973.
- 4 1) 西牧研壮 : 放射性廃棄物陸地保管を目的とした放射性核種の地中での挙動に関する研究、京都大学学位論文、p.45 1977.
- 4 2) 福井正美 : 地中における放射性物質の挙動、環境被曝線量評価、p.130、日本原子力学会研究専門委員会編、1975.
- 4 3) ポーリング : 一般化学、岩波書店、p.501 1958.
- 4 4) 木曾義之 : ギン電気泳動、南江堂、p.40 1972.
- 4 5) 福井正美 他 : 長寿命放射性核種の飽和土壤水中における移動、日本保健物理学会第11回研究発表会要旨集、p.55 1976.

第5章 土壤水中における拡散物質の 吸着モデルに関する研究

5.1 概説

5.1.1 緒言

環境中に放出された汚染物質は、それが放射性物質あるいは化学毒物のような人体に有害な影響を及ぼすものについてはそれらの挙動を究明し、予測することにより防止対策を講ずる必要がある。このためには汚染物質の挙動を予測する数式モデルを確立することもしくはそれが困難である場合には多くの実験的研究に基づいた総合的な判断により安全性を確認することが重要である。前者の場合、本研究の対象とする地下帯水層に限定しても、地下水流向や流速が地層のしゅう曲、断層および多層化現象による不均一性などによりモデル化は困難であり、汚染物質の挙動を広範囲な領域で予測することは容易ではない。さらに、前章で放射性物質の挙動を実験的に検討したように、これらの核種の吸着機構が単一的なものではないこともモデル化による予測を困難にしている。したがって、土壤との反応性が小さくて地下水における易動性の大きい溶質の挙動については地下水流動そのものの把握が重要となり、反応性が大きい溶質についてはその流動範囲が比較的狭小であると考えられることから、土壤との反応がその挙動を予測するに際しては支配的な因子になる。このような観点から本章では後者の場合を対象とし、5.1.2では従来、土壤物理学や化学工学分野において提案されている線形もしくは非線形の吸着モデルを概観し、5.2においては任意の初期、境界条件および異質な地質についても応用することのできる差分法により非線形の吸着モデルを解析した。そして種々の溶質や土壤の反応についても応用することのできる複数の吸着モデルを組み合わせた数値解について検討を加えた。5.3では比較的半減期が長く、環境土壤水中に放出された場合には放射線生物学的見地からも無視できない ^{90}Sr および ^{137}Cs について特にこれらの核種を対象とし、実験的および挙動予測に関する理論的検討を加えた。

5.1.2 吸着モデルに関する従来の研究

溶解性の化学物質が多孔性媒体、とくに土壤やイオン交換樹脂のような媒体に接する間隙水中を流動する場合、種々の自然法則(イオン交換や不溶化反応など)に基づいて吸着もしくは脱離されて媒質中を移動する。通常、このような挙動を数学的なモデルにより表現する方法は、ある微小な媒質中での溶質の質量保存の関係から得られる放物型の2階偏微分方程式と固・液両相間における吸着式とが用いられる。この時、多孔性媒質の間隙水中を通過する物質の挙動に影響を及ぼす主な物理的、化学的な因子としてはつぎのようなものが考えられる。

- 1) 多孔性媒体の幾何学的構造に基づく分散効果および分子拡散効果
- 2) 間隙水の平均流速
- 3) 多孔性媒質の空隙率および媒体真密度
- 4) 溶質濃度、共存イオン濃度およびその種類
- 5) 多孔性媒体の種類、とくに土壤についてはその含有鉱物種、吸着容量など
- 6) 4)、5)により決定される固・液相間の等温吸着線
- 7) 吸着速度定数および吸着エネルギー

これらの影響因子は微視的にみるときそれらの局所的な異方性は無視できるとともに、巨視的な地質の異方性については均一な媒質を重ね合わせる方法により取扱うことが可能である。また、溶液のpH、沈澱生成反応、粘土鉱物の分解および酸化還元電位なども挙動の影響因子となる¹⁾が、過去に提案されたモデルでは上述した1)～7)に掲げたものでさえすべてを考慮したものはない。従来、提案されている主な吸着モデル[(5-1)～(5-8)式]^{2~8)}をTable 5-1に掲げる。これらは大別して瞬間的な固・液両相間における吸着平衡を仮定したものと、それを一般化して非平衡的に取扱い、ある時点における実際の吸着濃度と平衡吸着濃度との差を吸着の駆動力とした速度論的なものとに分類でき、前者は後者の特殊な場合と考えられる。以下には従来提案されているモデルを用いた、単純な初期、境界条件下で得られている解析解をまとめて列挙する。

Table 5-1 Some models and equations for describing the movement of chemicals in soils.

Model	Example	Equation	
linear	Lapidus and Amundson	$Q = K_0 + K_1 C$	(5-1)
non-linear	Houghton	$Q = K_0 + K_1 C + K_2 C^2$	(5-2)
Freundlich	Lindstrom and Boersma	$Q = k_1 C^{k_2}$	(5-3)
competition between ions "a" and "b"	Bower	$Q_a = Q_b (k_3 C_a / C_b)$	(5-4)
modified Kjelland	Lai and Jurinak	$\frac{Q}{Q_0} = \frac{w(=C/C_e)}{w + (1-w) \cdot \exp[\ln k_4 + k_5(1-2w)]}$	(5-5)
linear	Lapidus and Amundson	$\partial Q / \partial t = k_6 (K_0 + K_1 C - Q)$	(5-6)
competition between ions "a" and "b"	Hiester and Vermeulen	$\partial Q_a / \partial t = k_7 (C_a Q_b - \frac{1}{k_3} Q_a C_b)$	(5-7)
	Lindstrom	$\partial Q / \partial t = k_8 \exp(k_9 Q) [k_{10} C \cdot \exp(-2 k_9 Q) - Q]$	(5-8)

[Quoted from refs.(2~8)]

Table 5-1 に掲げた吸着式(5-1)～(5-8)式は、(5-9)式に示す多孔性媒質内での質量保存式と連立させて用いられる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{(1-p)\gamma}{p} \frac{\partial Q}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V \frac{\partial C}{\partial x} \quad (5-9)$$

ここで Q、C : 固・液相における拡散物質濃度
t、x : 拡散時間および距離

p 、 γ : 多孔性媒質の間隙率および媒体(土粒子)の真密度

D 、 V : 分散係数および間隙内平均流速

Lapidus と Amundson²⁾ は一定濃度流入境界条件のもとで(5-1)および(5-6)式に対する基礎式(5-9)の解を、(5-10) および(5-11)式として求めた。

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{\sqrt{vV}}{\sqrt{4D\gamma'\alpha'}} \cdot x \sqrt{\frac{\gamma'\alpha'V}{4vD}}\right) + \exp\left(-\frac{Vx}{D}\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{\sqrt{vV}}{\sqrt{4D\gamma'\alpha'}} + x \sqrt{\frac{\gamma'\alpha'V}{4vD}}\right) \right] \quad (5-10)$$

$$\text{ここで} \quad \alpha' = \frac{p}{(1-p)\gamma} \quad v = Vt\alpha' \quad \gamma' = 1 + K_1/\alpha'$$

$$\frac{C}{C_0} = \exp\left(-\frac{Vx}{2D}\right) \left[F(t) + K_0 \int_0^t F(t) \cdot dt \right] \quad (5-11)$$

$$F(t) = \exp(-K_0 t) \cdot \int_0^t I_0 \left[2 \sqrt{\frac{K_0 K_1 y(t-y)}{\alpha'}} \right] \cdot \frac{x}{2\sqrt{\pi D y^3}} \times \exp\left\{-\frac{x^2}{4Dy} - y\left(\frac{V^2}{4D} + \frac{K_1}{\alpha'} - K_0\right)\right\} dy$$

ここで I_0 は次式で表されるゼロ次の修正ベッセル函数である。

$$I_0(x) = 1 + \frac{x^2}{2^2} + \frac{x^4}{2^2 \cdot 4^2} + \frac{x^6}{2^2 \cdot 4^2 \cdot 6^2} + \dots$$

Bastian⁹⁾ らは(5-1)式を有限な長さ L について解析し、次のような解を得ている。

$$\frac{C}{C_0} = 1 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\alpha_n L \sin(\alpha_n L)}{(\alpha_n L)^2 + (vL/2D)^2 + vL/D} \cdot \exp\left\{\frac{vL}{2D} \left(-\frac{v^2}{4D\gamma'} + \frac{D\alpha_n^2}{\gamma'}\right) t\right\} \quad (5-12)$$

ここで α_n は次式の根である。

$$\alpha_n L \cdot \cot(\alpha_n L) + \frac{vL}{4D} = \frac{(\alpha_n L)^2}{vL/D}$$

Hiester⁷⁾ らは(5-7)式に示したように、着目するイオン「a」が共存するイオン「b」と競合する場合の解析解を一定濃度流入条件のもとで拡散項を無視した近似解として(5-13)式を求めた。

$$\frac{C_a}{C_0} = \frac{J(r's', t')}{J(r's', t') + [1 - J(s', r't')] \cdot \exp\{(r^L - 1)(t^L - s')\}} \quad (5-13)$$

またこの時、吸着濃度は次式で表される。

$$\frac{Q_a}{Q_0} = \frac{1 - J(t', r's')}{J(r's', t') + [1 - J(s', r't')] \cdot \exp\{(r^L - 1)(t^L - s')\}} \quad (5-14)$$

ここで、 r' は定数($1/k_3$)であり、 s' 、 t' はそれぞれカラム容量および流入溶液量に関連付けられた次式で表される無次元パラメータである。

$$s' = k_6 Q_0 \rho / R, \quad t' = k_6 C_0 (t - LSp/R), \quad r' = 1/k_3$$

上式において k_6 は反応速度定数、 Q_0 は飽和吸着濃度、 S は断面積、 ρ は見掛け密度および R は流量率を意味する。

Houghton³⁾ は (5-2) 式で表されるような 2 次式の反応モデルを矩形波状の境界条件で解析し、(5-15) 式を得た。

$$\begin{cases} C = C_0 \\ n = K_0 + K_1 C_0 + K_2 C_0^2 \end{cases} \quad |x| \leq \frac{L_0}{2}$$

$$\begin{cases} C = 0 \\ n = 0 \end{cases} \quad |x| > \frac{L_0}{2}$$

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\exp(g') \cdot [\operatorname{erf}(p'+h') - \operatorname{erf}(q'+h')]}{1 - \operatorname{erf}(p') + \exp(g') \cdot [\operatorname{erf}(p'+h') - \operatorname{erf}(q'+h')] + \exp(m') [1 + \operatorname{erf}(q')]}$$

(5-15)

ここで

$$\begin{aligned} \alpha' &= p/(1-p)\gamma, & U &= V/(1+K_1\alpha'), & \lambda' &= 2K_2/\alpha'(1+K_1/\alpha') \\ D' &= D/(1+K_1/\alpha'), & \xi' &= x-Ut \\ p' &= (\xi' + L_0/2)/2\sqrt{D't}, & q' &= (\xi' - L_0/2)/2\sqrt{D't} \\ g' &= \lambda' C_0 U (2t\xi' + \lambda' C_0 U t^2 + L_0 t)/4D't \\ h' &= \lambda' C_0 U t / 2\sqrt{D't}, & m' &= \lambda' C_0 U L_0 / 2D' \end{aligned}$$

以上の吸着モデル以外にも Table 5-1 に掲げたような Freundlich 型⁴⁾、Kjelland 型⁶⁾ など、多くのモデルが提案されている。そしてこれらのモデルは境界条件を一定にした場合の最も単純な現象を解析したものである。Davidson^{10) 11)} および Lai¹²⁾ らは Henry 型の吸着モデル式をパルス状の流入条件を適用して殺虫剤やカチオンの挙動を検討しているが、テーリング現象の予測はされていない。この場合の解析解¹⁰⁾ を (5-16) 式に示す。

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} [G(x,t) - G(x,t-T)] \quad (5-16)$$

$$\begin{aligned} \text{ここで} \quad G(x,t) &= \operatorname{erfc}\left[\frac{x-Ut}{\sqrt{4D't}}\right] + 2U \cdot \frac{\sqrt{t}}{\sqrt{D'\pi}} \cdot \exp\left[-\frac{x-Ut}{\sqrt{4D't}}\right] \\ &\quad - \frac{U}{D'} \left[\frac{D'}{U} + Ut + x \right] \cdot \exp\left[-\frac{xU}{D'}\right] \cdot \operatorname{erfc}\left[\frac{x+Ut}{\sqrt{4D't}}\right] \end{aligned}$$

この場合の初期、境界条件は次のとおりである。

$$\begin{array}{lll} C = 0 & x > 0, & t = 0 \\ VC_0 = VC - D \cdot \partial C / \partial x & x = 0, & 0 < t < T \\ VC = 0 & x = 0, & t > T \end{array}$$

Misra らは一次反応型の吸着モデル(5-17)式を用いて矩形波流入条件のもとで硝酸性窒素および塩素イオンの挙動を検討している。この場合の解析解¹³⁾は(5-18)式で表される。

$$\partial Q / \partial t = k_{\text{H}} C \quad (5-17)$$

$$C/C_0 = \frac{1}{2} [P(x,t) - P(x,t-T)], \quad t > T \quad (5-18)$$

$$\begin{aligned} \text{ここで} \quad P(x,t) = & \exp\left[-\frac{x}{2D}(V-\Theta)\right] \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x-t\Theta}{\sqrt{4Dt}}\right) \\ & + \exp\left[-\frac{x}{2D}(V+\Theta)\right] \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x+t\Theta}{\sqrt{4Dt}}\right) \end{aligned} \quad (5-19)$$

$$\Theta = \sqrt{V^2 + 4Dk_{\text{H}}'} \quad k_{\text{H}}' = k_{\text{H}}/\alpha'$$

$$\begin{array}{ll} \text{初期条件} & C = 0 \quad \begin{cases} x = 0 & t > T \\ x > 0 & t = 0 \end{cases} \\ \text{境界条件} & C = C_0 \quad \begin{cases} x = 0 & 0 < t < T \end{cases} \end{array}$$

以上のモデルは単一の吸着式を用いた場合であるが、初期条件や境界条件だけではなくより適用性が広いと考えられる、それらを重ね合わせたモデル^{14~18)}および非線形吸着式に差分解析を適用した研究は少ない。

5.2 非線形吸着モデルとその数値解析

5.2.1 緒言

固・液両相間の吸着モデルを考えると、始めに考慮する因子は着目する溶質の濃度である。それが非常に希薄な溶液、例えばよく精製された無担体状の放射性核種を含む溶液である場合は固相の飽和吸着量を考慮する必要はなく、固相の吸着特性が履歴現象を示さないものと仮定すれば、溶質は固・液相間における等温吸着法則に従って土壤に吸着される。第2の因子は溶質の化学的特性であり、土壤に対する吸着の可逆性である。通常、理想的なイオン交換樹脂を用いてイオン状の物質を吸着させる場合は可逆的な反応に従う場合が多いが、土壤のように種々の粘土鉱物および化学物質を含み、また団粒などを形成して複雑な形状を形成している媒体では、一旦吸着された物質が容易に脱離されにくい現象が認められ、これは前章でのカラム実験でも示されている。この現象の原因は吸着の機構がイオン交換である場合はイオン間の濃度差や離液順序に従う交換能が弱いこと、また固相表面で難溶性化合物が生成されること、さらに粘土鉱物結晶格子中に取りこまれることなどによって生じることが考えられる。したがって、土壤粒子の形状や溶質の化学的性状に従って単位時間あたりの吸着量を表すための速度定数を吸着モデルに導入し、実際に吸着されている量と平衡もしくは飽和吸着量との差を駆動力とする動的な解析により微小な間隙あるいは粒子細孔内への拡散をも内部吸着と考えて近似する手法が、静的なモデルよりも現象の模式化をより忠実に行うことが可能であると考えられる。しかしながら、動的なモデルを用いても1つの速度定数により現象

を説明できる場合も少なく、複数の速度定数を用いる方法および非線形の吸着モデルを用いる研究が指向される。したがって、以下では前述したような単純な初期、境界条件のもとでのみ得られる解析解としてではなく、任意の条件に対しても適用できる差分法を用いることを前提として論議を進める。

5.2.2 2、3の吸着モデル

5.2.2.1 二段階吸着モデル(モデル-1)

土壌水中を流動する溶質がイオン状であってもその水和半径が小さい場合は粘土鉱物の表面に吸着されるだけでなく、結晶格子内部へも拡散して吸着されることが想定される¹⁹⁾。そこで前者に対してはHiester らにより提案された(5-21)式で表されるイオン交換吸着式、後者に対してはLangmuir型の吸着式(5-22)を適用し、これらを重ね合わせて(5-20)式のように用いることとする。この場合、表面および内部吸着量はどちらも飽和吸着量が考慮されている。

$$\partial Q_a / \partial t = \partial S_a / \partial t + \partial R_a / \partial t \quad (5-20)$$

$$\partial S_a / \partial t = k_s' (S_b C_a - K_s' C_b S_a) \quad (5-21)$$

$$\partial R_a / \partial t = k_i' [(R_o - R_a) \cdot C_a - K_i' R_a] \quad (5-22)$$

$$S_b = S_o - S_a$$

ここで S_a, R_a : 着目するイオン「a」の土粒子表面および内部における吸着濃度
 Q_a, C_a : 土粒子単位重量あたりのイオン「a」の全吸着濃度および液相濃度
 S_b, C_b : 共存するイオン「b」の固、液相濃度
 S_o, R_o : 土粒子表面および内部における飽和吸着濃度
 k_s', k_i' : 土粒子の表面および内部吸着に対する速度定数
 K_s', K_i' : 土粒子の表面および内部吸着に対する平衡定数

5.2.2.2 二成分吸着モデル(モデル-2)

溶質濃度が非常に希薄である場合、バッチ実験法により得られる等温吸着式がHenry型で表されることは数多く報告されている。しかしながら、非常に低流速の間隙水内を移動する溶質でもその挙動をこの吸着モデル式により予測できないことも報告されている²⁰⁾。この原因は溶質の一部が非可逆的に吸着されたり等温吸着式が履歴を有するためと考えられている。そこで(5-23)式で示すように右辺第1項の可逆的成分と第2項のN次反応で表される非可逆的成分を重ね合わせた吸着モデルを考える。ここで特にN=1の場合については単純な境界条件で解析解^{14, 21)}が求められている。

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = K_h \frac{\partial C}{\partial t} + k_t' C^N \quad (5-23)$$

5.2.2.3 Lindstrom モデル(モデル-3)

Lindstrom らはバッチ内での閉鎖系で、溶質の平衡吸着量に対する吸着被覆率 q ($0 < q < 1$) とともに速度定数が変化するモデル²²⁾を提案した。さらにこのモデルでは吸着および脱離過程での溶質の付着確率をそれぞれ ω_1, ω_2 とし、それを吸着被覆率と関連づけている。このような吸着モデ

ルは、カラムのような充填層では次式で表され、従来、流れ系には適用されていない。

$$\partial Q / \partial t = k'_f \omega_1 C - k'_b \omega_2 Q \quad (5-24)$$

$$\omega_1 = 1 - q/2, \quad \omega_2 = q/2$$

$$k'_f = k_f \cdot \exp[-(\Delta G_0 + \alpha_\varepsilon q)/RT] \quad (5-25)$$

$$k'_b = k_b \cdot \exp[-(\Delta G_0' + (1-q)\alpha_\varepsilon)/RT] \quad (5-26)$$

ここで $\Delta G, \Delta G'$: 吸着および脱離に要する初期の活性自由エネルギー-

α_ε : エネルギー-ひずみ係数

R, T : ガス定数および絶対温度

(5-24)式では吸着平衡が達成された場合、 $q = 1$ では $\omega_1 = \omega_2$ となり、吸着、脱離の確率が等しくなることが判る。

以上に述べたモデルはすべて線形ではないため(5-9)式と連立させた解析解は求められない。そこで以下にはモデル-3を例にとり、疑似線形化法を適用して差分解析を試みた結果について論議を進める。

5.2.3 非線形吸着式の疑似線形化と差分解法

Lindstrom の吸着式(5-24)において、液相中の総イオン濃度 C_0 のうち着目するイオンの濃度 C_e と平衡状態にある固相濃度 Q_e を考えれば、 $\partial Q / \partial t = 0$ であり、かつ $q = 1$ であることから次式が誘導される。

$$k_b = \frac{C_e}{Q_e} k_f \exp\left(-\frac{\Delta G_0 - \Delta G_0' + \alpha_\varepsilon}{RT}\right) \quad (5-27)$$

上式を(5-24)式に代入し、つぎの無次元数を用いれば(5-28)式が得られる。

$$w = C/C_e, \quad q = Q/Q_e, \quad z = x/L, \quad \tau = Vt/L$$

$$\frac{1}{k_r} \frac{\partial q}{\partial \tau} = w \left(1 - \frac{q}{2}\right) \exp(-\beta q) - \frac{q^2}{2} \exp[-\beta(2-q)] \quad (5-28)$$

$$\text{ここで} \quad k_r = \frac{k_f C_e L \exp(-\Delta G_0/RT)}{Q_e V}, \quad \beta = \frac{\alpha_\varepsilon}{RT}$$

未知函数 w, q をそれぞれ w_{n+1}, q_{n+1} とし、既知函数と考える w_n, q_n 近傍においてTaylorの方法で(5-28)式を展開すれば(5-29)式から疑似線形化²⁴⁾された(5-30)式が得られる。

$$\frac{1}{k_r} \frac{\partial q_{n+1}}{\partial \tau} \approx F(w_n, q_n) + \left. \frac{\partial F}{\partial w} \right|_{w=w_n} \cdot (w_{n+1} - w_n) + \left. \frac{\partial F}{\partial q} \right|_{q=q_n} \cdot (q_{n+1} - q_n) \quad (5-29)$$

$$F_n = F(w_n, q_n)$$

$$F_{n+1} = \frac{1}{k_r} \frac{\partial q_{n+1}}{\partial \tau} = -a_n q_{n+1} + b_n w_{n+1} + c_n \quad (5-30)$$

ここで

$$a_n = [1/2 + (1 - q_n/2) \beta] w_n \exp(-\beta q_n) + (1 + \beta q_n/2) q_n \exp[-\beta(2 - q_n)] \quad (5-31)$$

$$b_n = (1 - q_n/2) \exp(-\beta q_n) \quad (5-32)$$

$$c_n = [1 + (2 - q_n) \beta] w_n q_n \exp(-\beta q_n) + (1 + \beta q_n) q_n^2 \exp[-\beta(2 - q_n)] \quad (5-33)$$

他方、多孔性媒質内における物質移動を表す(5-9)式を同じ無次元パラメータを用いて書きかえと(5-34)式が得られる。

$$\frac{\partial w_{n+1}}{\partial \tau} + K_r \frac{\partial q_{n+1}}{\partial \tau} = K_p \frac{\partial^2 w_{n+1}}{\partial z^2} - \frac{\partial w_{n+1}}{\partial z} \quad (5-34)$$

ここで

$$K_r = \frac{Q_e(1-p)\gamma}{pC_e}, \quad K_p = D/VL$$

結局、(5-30)および(5-34)式を用いることにより、任意の初期、境界条件のもとで流れ軸方向の固・液相濃度 w_{n+1} 、 q_{n+1} を求めるわけであるが、任意濃度 $h(\tau)$ の溶液が任意の固・液相における初期濃度分布 $f(z)$ 、 $g(z)$ の多孔性媒質内に流入する場合の条件は次式で表される。

$$\begin{aligned} q_{n+1} &= f(z), & w_{n+1} &= g(z) & : & \tau = 0, & 0 < z < 1 \\ w_{n+1} &= h(\tau) & & & : & \tau > 0, & z = 0 \\ \partial w_{n+1} / \partial z &= 0 & & & : & \tau > 0, & z = 1 \end{aligned}$$

距離 z 、時間 τ に関する函数の差分については次のようなCrank—Nicolson による差分表示に類似した式を用いた。

$$\begin{aligned} w_n &= \frac{1}{2} (w_{n+1}^{k+1} + w_n^k), & w_{n+1} &= \frac{1}{2} (w_{n+1}^{k+1} + w_n^k) \\ \frac{\partial w_{n+1}}{\partial \tau} &= \frac{1}{\Delta \tau} (w_{n+1}^{k+1} - w_n^k) \\ \frac{\partial w_{n+1}}{\partial z} &= \frac{1}{4 \Delta z} (-w_{m-1}^k + w_{m+1}^k - w_{n+1}^{k+1} + w_{n+1}^{k+1}) \\ \frac{\partial^2 w_{n+1}}{\partial z^2} &= \frac{1}{2 \Delta z^2} (w_{m-1}^k - 2w_m^k + w_{m+1}^k + w_{n+1}^{k+1} - 2w_{n+1}^{k+1} + w_{n+1}^{k+1}) \end{aligned}$$

以上の差分表示形式は q についても同じである。そしてこれらの差分表示式を(5-30)および(5-34)式に代入すれば(5-35)および(5-36)式を得る。

$$A_2 \cdot w_{n+1}^{k+1} + B_1(m) \cdot w_{n+1}^{k+1} - A_1 \cdot w_{n+1}^{k+1} = A_2 \cdot w_{m-1}^k + B_2(m) \cdot w_m^k + A_1 \cdot w_{m+1}^k + B_3(m) \quad (5-35)$$

$$(m = 3, 4, \dots, M-1)$$

$$q_{n+1}^{k+1} = \frac{k_r \Delta \tau (b_n w_{n+1} + c_n a_n q_m^k / 2) + q_m^k}{1 + k_r a_n \Delta \tau / 2} \quad (5-36)$$

$$(m = 2, 3, \dots, M)$$

ここで

$$A_1 = \frac{K_p}{2 \Delta z^2} \cdot \frac{1}{4 \Delta z}, \quad A_2 = \frac{K_p}{2 \Delta z^2} + \frac{1}{4 \Delta z}$$

$$B_1(m) = \frac{1}{\Delta \tau} + \frac{K_p}{\Delta z^2} + \frac{k_r K_p b_n}{2 + k_r a_n \Delta \tau}$$

$$B_2(m) = \frac{1}{\Delta \tau} - \frac{K_p}{\Delta z^2} - \frac{k_r K_p b_n}{2 + k_r a_n \Delta \tau}$$

$$B_3(m) = \frac{k_r K_p (a_n q_m^k - c_n)}{1 + k_r a_n \Delta \tau}$$

(5-35)式において流入端から遠い境界($m=M$)では濃度勾配をゼロと考えることから次の境界条件が成立し、(5-37)式が得られる。

$$\text{境界条件} \quad w_{n+1}^{k+1} = w_{n+1}^{k+1}$$

$$A_2 \cdot w_{n+1}^{k+1} + \{B_1(M) - A_1\} \cdot w_{n+1}^{k+1} = A_2 \cdot w_{M-1}^k + \{B_2(M) + A_1\} \cdot w_M^k + B_3(M) \quad (5-37)$$

また、流入端($m=2$)での境界では次の関係式が得られる。

$$w_{n+1}^{k+1} = w_I^k = h(k \Delta \tau)$$

上式を(5-35)式に代入すれば(5-38)式が得られる。

$$B_1(2) \cdot w_{n+1}^{k+1} - A_1 \cdot w_{n+1}^{k+1} = B_2(2) \cdot w_2^k + A_1 \cdot w_3^k + B_3(2) + 2A_2 \cdot h(k \Delta \tau) \quad (5-38)$$

結局、(5-35)、(5-37)および(5-38)式を $m=2 \sim M$ について書き下せば、 $M-1$ 個の未知函数を含んだ同数の方程式群(5-39)式を得る。これらの式に含まれる函数の添字のうち k は時間ステップ、 m は流れ軸方向の無次元化した距離 z ($0 \leq z \leq 1$)を M 個の格子に分割した時の格子点を意味する。したがって、格子点は $m=1$ から $M+1$ までの $M+1$ 個あり、 $m=1$ と $M+1$ の格子上の未知函数の値は上述したように境界条件によって既知のものとなり、結局、固・液両相の $2(M-1)$ 個の未知函数を(5-36)および(5-39)式の $2(M-1)$ 個の方程式を解くことにより求めることとなる。また、添字 n は吸着式を疑似線形化して解を収束させるための繰りかえし回数を意味する。さらに添字 n がない函数 w 、 q は前時間ステップ k の段階において、ある許容誤差基準以下の精度で収束した既知函数であることを意味する。

$$A w_{n+1} = C$$

(5-39)

$$w_{n+1} = \begin{bmatrix} w_{n+1}^{k+1} \\ \vdots \\ w_{n+1}^{m+1} \\ \vdots \\ w_{n+1}^{M+1} \end{bmatrix}$$

$$A = \begin{bmatrix} B_1(2) & -A_1 & 0 & \cdots & 0 \\ A_2 & B_1(3) & -A_1 & \cdots & 0 \\ 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 0 \\ \vdots & \cdots & \cdots & A_2 & B_1(M-1) & -A_1 \\ 0 & \cdots & \cdots & 0 & A_2 & B_1(M)-A_1 \end{bmatrix}$$

$$C = \begin{bmatrix} B_2(2) \cdot w_{n+1}^k + A_1 \cdot w_{n+1}^k + B_3(2) + 2A_2 \\ A_2 \cdot w_{n+1}^k + B_2(3) \cdot w_{n+1}^k + A_1 \cdot w_{n+1}^k + B_3(3) \\ \vdots \\ A_2 \cdot w_{n+1}^{k-1} + B_2(m) \cdot w_{n+1}^k + A_1 \cdot w_{n+1}^k + B_3(m) \\ \vdots \\ A_2 \cdot w_{n+1}^{k-2} + B_2(M-1) \cdot w_{n+1}^{k-1} + A_1 \cdot w_{n+1}^k + B_3(M-1) \\ A_2 \cdot w_{n+1}^{k-1} + [B_2(M) + A_1] \cdot w_{n+1}^k + B_3(M) \end{bmatrix}$$

上述したようなCrank—Nicolson の差分表示による陰解法では解の安定性が証明されており²⁵⁾、また、特に必要とされる三角行列式の解法では Gaussの消去法を適用することにより容易に解を求めることが可能である。

実際の計算に際しては距離および時間の差分幅は $\Delta z = 0.01$ 、 $\Delta \tau = 0.02$ とし、 $M = 100$ 場合について行い、収束に関する許容誤差基準は次のとおりとした。

$$|w_{n+1}^{k+1} - w_{n+1}^k| < 10^{-6}, \quad |q_{n+1}^{k+1} - q_{n+1}^k| < 10^{-6}$$

本項では差分解析の手順に関してモデル—3 (Lindstrom モデル) を例として述べたが、モデル—1 および 2 についても全く同様にして解析を進めることが可能である。すなわち、(5—21)式、(5—22)式および(5—23)式を無次元化した(5—40)、(5—41)および(5—42)式を疑似線形化し、(5—30)式に表したような係数 a_n 、 b_n 、 c_n を求める。その結果をTable 5-2に掲げる。この場合、(5—41)式は(5—40)式の特殊な場合に相当するため、(5—40)式および(5—42)式の疑似線形化した係数のみを掲げる。また、(5—42)式の右辺第1項は(5—9)式

と連立させる時、この式の左辺第1項に含まれるためここでは考慮せず、非線形項である(5-42)式の右辺第2項のみについての係数を掲げた。

$$\partial s / \partial \tau = k_s \{w(1 - \varepsilon_1 s) - K_s s(1 - \varepsilon_2 w)\} \quad (5-40)$$

$$\partial r / \partial \tau = k_i \{w(1 - r) - K_i r\} \quad (5-41)$$

$$\partial q / \partial \tau = \partial w / \partial \tau + k_t w^N \quad (5-42)$$

ここで $s = S_e / S_0$, $r = R_d / R_0$

$$k_s = k'_s C_e S_0 L / V S_e , \quad k_i = k'_i C_e L / V$$

$$k_t = k'_t C_e^N L / V Q_e$$

$$\varepsilon_1 = S_e / S_0 , \quad \varepsilon_2 = C_e / C_0$$

$$K_s = (1 - \varepsilon_1) / (1 - \varepsilon_2) , \quad K_i = K'_i / C_e$$

Table 5-2 The coefficients of reaction models which were expanded by the quasilinearization technique.

	a_n	b_n	c_n
Model-1	$(\varepsilon_1 - \varepsilon_2 K_s) w_n + K_s$	$1 - (\varepsilon_1 - \varepsilon_2 K_s) s_n$	$(\varepsilon_1 - \varepsilon_2 K_s) w_n s_n$
Model-2	0	$N w_n^{N-1}$	$-(N-1) w_n^N$

次項では以上の計算手法に従って、主に上述した3種のモデルについて実際に数値解析を行い、個々のモデルの吸着分布の形状や破過曲線の特徴などを検討する。

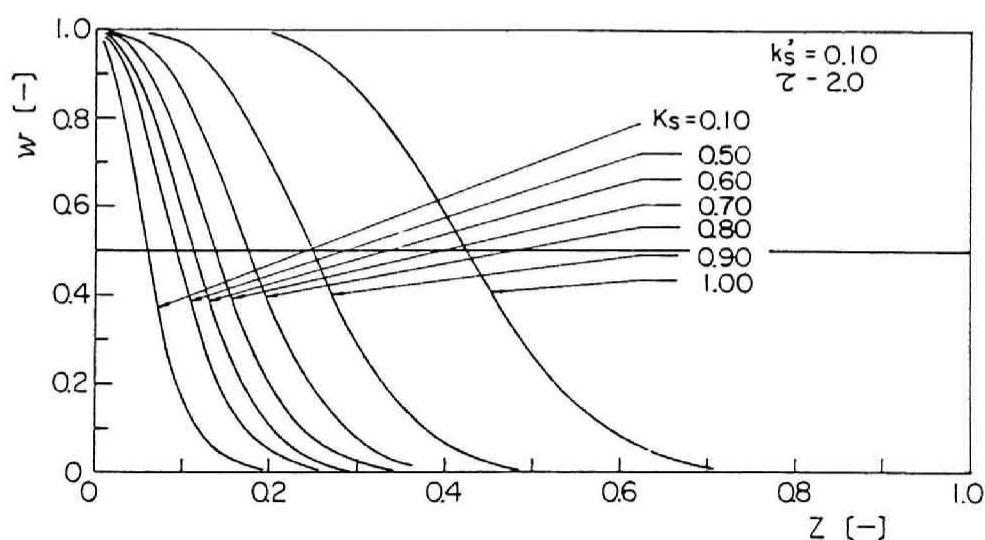


Fig. 5-1 Concentration profiles in the solution phase obtained for various equilibrium constants, where the inflow volume was 2τ .

5.2.4 差分析結果および考察

はじめにHiester らにより提案された(5-40)式のみを、従来、解析的には得られていない分散項をも含んだ移流拡散式(5-9)と連立させて差分析を行い、パラメーターが濃度分布に及ぼす影響を検討した²⁶⁾。

Fig. 5-1 には速度定数 k_s' を一定にして、一定濃度 C_e の溶液を間隙水量の2倍(2τ)だけ流入させた場合の流れ軸方向における液相濃度分布を掲げる。パラメーター K_s は着目するイオンの平衡状態における液相中の濃度分率 $\varepsilon_2 (C_e/C_0 \leq 1)$ と、固相における吸着容量分率 $\varepsilon_1 (S_e/S_0 \leq 1)$ とにより表される濃度平衡定数 $[(1-\varepsilon_1)/(1-\varepsilon_2)]$ であり、これらはFig. 5-2 に図示するような関係にある。例えば ε_2 を一定として K_s を大きくすれば ε_1 は小さくなり、土砂のイオンに対する平衡吸着濃度が低くなることを意味している。したがって、Fig. 5-1 に示したように、同量の溶液を流入させても K_s が大きくなれば間隙水中における濃度フロントの移動は大きくなる。ここで計算に用いた定数は次のとおりである。

$$\begin{aligned} \varepsilon_2 &= 0.1 \text{ (-)}, & C_0 &= 5.0 \text{ (}\mu\text{eq/cm}^3\text{)}, & S_0 &= 5.0 \text{ (}\mu\text{eq/g)}, \\ p &= 0.4 \text{ (-)}, & \gamma &= 2.6 \text{ (g/cm}^3\text{)}, & L &= 50 \text{ (cm)}, \\ V &= 2 \text{ (cm/hr)}, & k_s'/V_0 &= 0.05 \text{ (cm}^2/\mu\text{eq)}, & D/V &= 0.01 \text{ (cm)} \end{aligned}$$

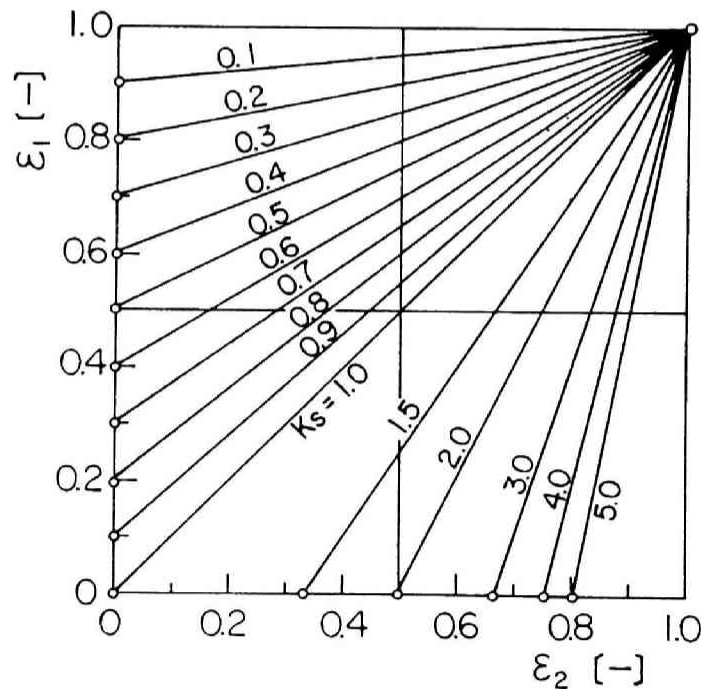


Fig. 5-2 The isotherm equilibrium obtained for the parameters, K_s .

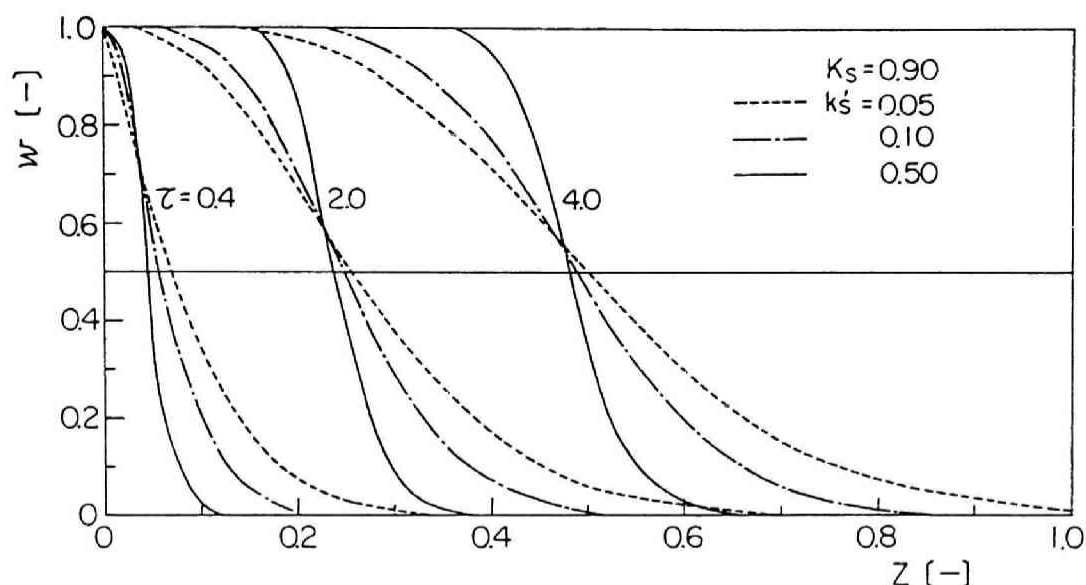


Fig. 5-3 The effect of the rate constant on the concentration profile in the solution phase for 0.4, 2 and 4 τ inflow volume.

Fig. 5-3 は吸着容量分率 ϵ_1 を 0.9 と一定に保ち、速度定数 k_s' をパラメータにした場合の間隙水中濃度分布である。流入させた溶液量は 0.4、2、4 τ であり w が 0.5 付近の分布の移動度は k_s' が小さくなるほど当然のことではあるが濃度フロントは平坦化される。また、無次元化した速度定数 k_s は k_s' / V で変化するためフロント勾配は流速によっても影響される。すなわち、流速が大きくなるほど固・液両相間での吸着現象が平衡に至る前に、流れ方向に流亡するイオン量が多くなり、フロント勾配が平坦になる。

Fig. 5-4 は流れ方向のある地点 ($z=0.4$) における吸着変化率 $\partial s / \partial \tau$ を流入溶液量に関して求めたものである。ここで K_s は一定としているため、 $\partial s / \partial \tau$ のピーク値 (フロント勾配の最も急激な地点) は流入液量に関してほぼ同一地点に現れているが、速度定数の大きいほど $\partial s / \partial \tau > 0$ の範囲で表されるフロント幅が小さく、急激に吸着現象が終了していることが明らかである。

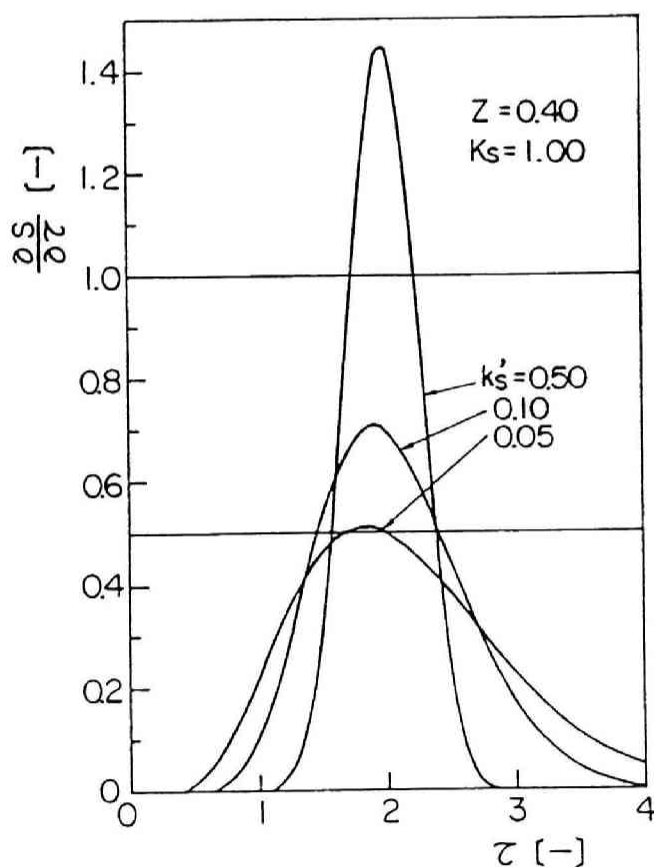


Fig. 5-4 The change of adsorption rate in the breakthrough curve for three rate constants at a dimensionless distance, 0.4.

(5-9)式の分散項の影響を検討するため、 $D=2.5 \times 10^{-5}$ 、 2.5×10^{-4} および $2.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$ の場合について計算した結果をFig. 5-5 に示す。分散係数は間隙内平均流速が非常に小さいときは分子拡散係数に近似されるが、流速が大きくなればメカニカルな分散が卓越し、 D/V 値が多孔性媒体に特有な物理的定数となることは第2章で述べた。Fig. 5-5 では $V=2 \text{ cm/hr}$ とし、 D/V をそれぞれ0.045、0.45および4.5(cm)とした場合の軸方向液相濃度分布であるが、 D/V が1以下のフロント勾配にはそれほど大きな変化は認められない。

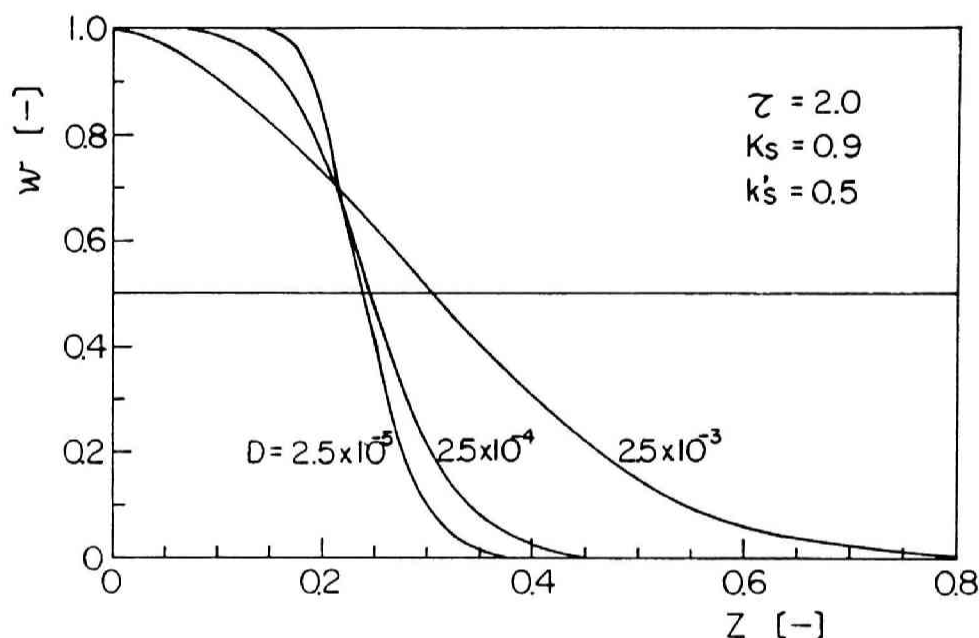


Fig. 5-5 The effect of dispersion coefficient on the concentration profile.

以上は連続一定濃度液が流入する境界条件で計算した間隙水中濃度分布の結果であったが、流出液濃度のテーリング効果を後フロントでみるために、以下では 矩形波状濃度の流入境界条件を用いる。Fig. 5-6 には前述したモデル-1 の場合について、 $L=50 \text{ cm}$ の区間における間隙水の4倍 (4τ)の溶液を流入させ、それを共存イオン(Caイオン)のみを含む溶離液 6τ によって流動させたときの間隙水中濃度分布を掲げる。この図に示された各曲線の時間間隔は時間ステップの25回ごと、すなわち間隙水量が $2.5\Delta\tau$ (0.5τ)流入するたびごとの分布のみを掲げたものであり、以下に図示する結果についても同様とする。ここで用いた定数は次のとおりである。

$$\begin{aligned} C_e &= 0.05 \text{ (}\mu\text{eq/cm}^3\text{)}, & C_0 &= 1.0 \text{ (}\mu\text{eq/cm}^3\text{)} \\ S_e &= 0.23 \text{ (}\mu\text{eq/g)}, & S_0 &= 2.5 \text{ (}\mu\text{eq/g)}, \\ R_0 &= 0.15 \text{ (}\mu\text{eq/g)}, & K'_1 &= 1 \text{ (cm}^3/\mu\text{eq)} \\ k'_S (=k'_1) &= 50 \text{ (cm}^3/\mu\text{eq hr)}, \\ V &= 150 \text{ (cm/hr)}, & D/V &= 0.074 \text{ (cm)} \end{aligned}$$

この計算結果によれば、矩形波状の分布帯が共存イオンとの交換吸着および内部吸着を伴いながら流下するとき、内部吸着の脱離速度が遅ければ 分布の形状が非対称的にひずみ、テーリング現象が理論的に表現される。

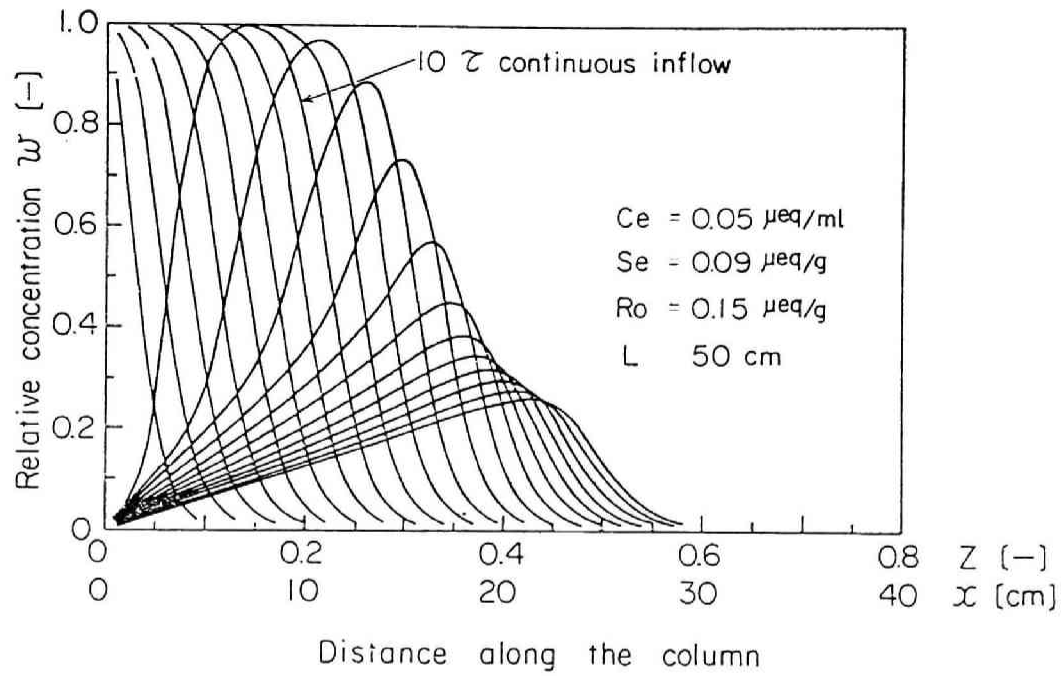


Fig. 5-6 The skewed concentration profiles described for a rectangular inflow wave using the two-stage model (Model-1).

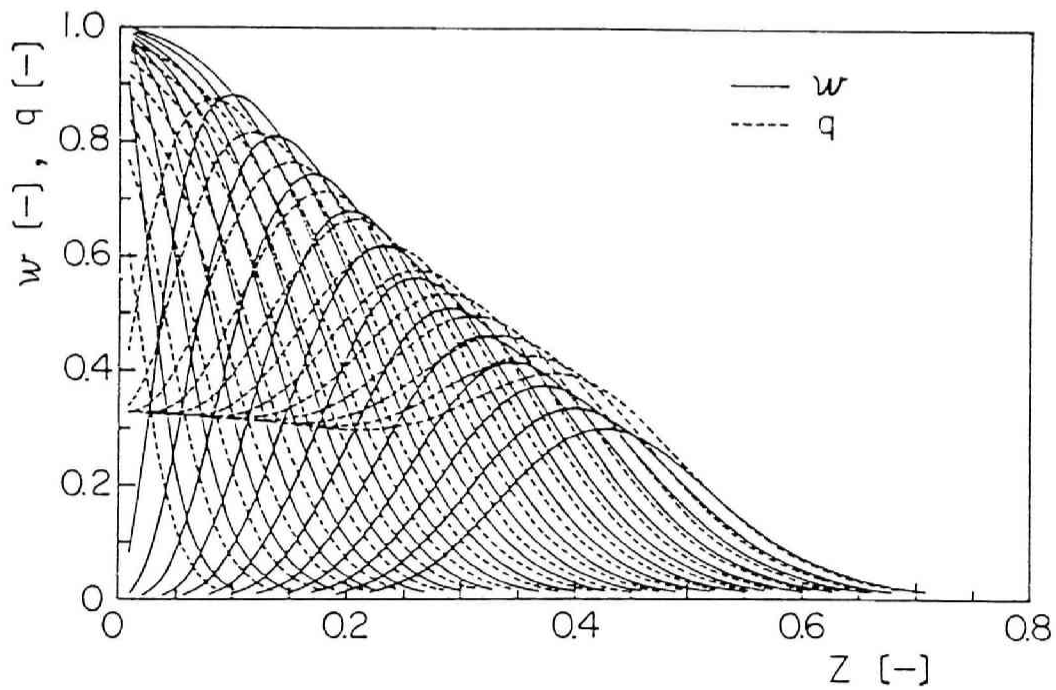


Fig. 5-7 The concentration profiles in adsorbed and solution phases described for a rectangular inflow wave using the Model -1, where the internal sorption was obeyed to a irreversible reaction, that is, $K'_i = 0$.

内部吸着現象が非可逆的であると仮定し、モデル-1において $K_i' = 0$ とした場合の固・液両相における濃度分布をFig. 5-7 に示す。ここで用いた定数のうち、次の値以外のものはFig. 5-6 の計算に用いたものと同じである。

$$S_e = 0.284 \text{ (}\mu\text{eq/g)}, \quad R_0 = 0.1 \text{ (}\mu\text{eq/g)}, \\ k_s' (=k_i') = 40 \text{ (cm}^3/\mu\text{eq hr)}$$

Fig. 5-7 によれば、矩形波の後フロントが通過したあとの流入端近辺における液相濃度はすみやかにゼロになるが、この場合でも内部吸着現象を非可逆としたことから脱離により固相濃度は低下しない。そしてこれは流入端から遠くなるにつれて減少している。この理由は溶質が非可逆的に吸着されることから、下流ほど矩形波として流下する溶質の総量が少なくなり、吸着反応時間が短くなるためと考えられる。したがって、固相に吸着された溶質の濃度分布が包絡線を形成するため、このモデルでは最終的に溶質がある距離以上に流動しない現象を表現するのに適している。

(5-23)式で示されるモデル-2も、上述したモデル-1において $K_i' = 0$ とした非可逆的吸着現象を含むものであるが、この場合は(5-21)および(5-22)式に示されているような飽和吸着濃度が考慮されていない。Fig. 5-8 に示した結果は次のような定数を用いて、モデル-2の吸着式から $z=0.1, 0.2, 0.3$ および 0.4 の距離での破過曲線を計算した結果である。

$$K_t = 2.0 \text{ (cm}^3/\text{g)}, \quad k_t' = 0.316 \text{ (1/hr)}, \quad N = 2, \\ C_e = 0.1 \text{ (}\mu\text{eq/cm}^3), \quad Q_e = 0.475 \text{ (}\mu\text{eq/g)}$$

これによれば濃度フロントが通過する間での流出液濃度の上昇はみられるが、 C/C_e が1に漸近することはなく、フロントが通過したあとはこの値が1以下でプラト-状態が出現する。この現象をさらに検討するため、 4τ までの連続流入条件で固・液相濃度分布をみれば、Fig. 5-9 のようになる。これによれば固相濃度は飽和吸着濃度が考慮されていないため時間の経過とともに増加するが液相濃度は包絡線を形成する。これは、吸着層への溶質の流入率が一定であるのに対し、フロントが流下方向に移動するにつれて実際の吸着帯が長くなり、媒体全量としては吸着率が大きくなる

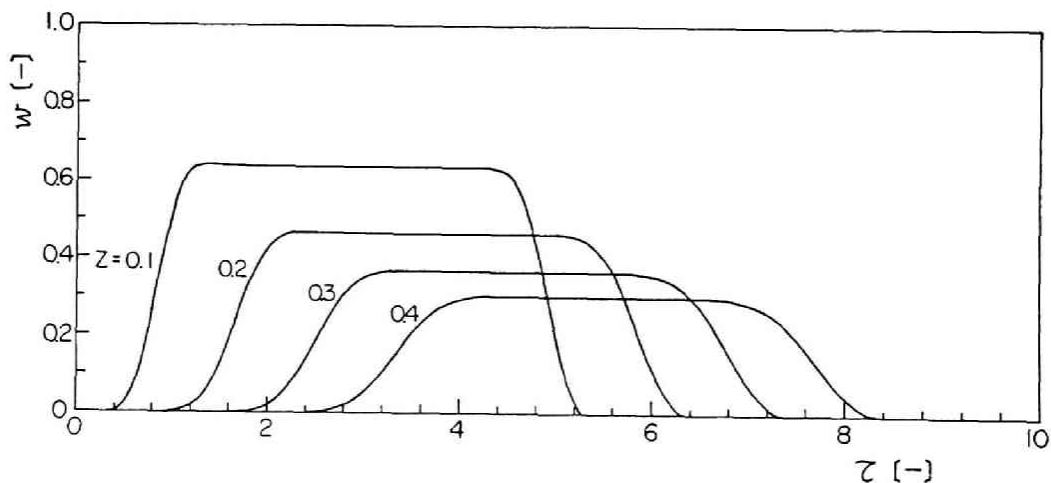


Fig. 5-8 The breakthrough curves at four distances, described using the Model-2, as N equals to 2.

ためである。そして、流れ軸方向の各地点では単位媒質層あたりの微小時間における溶質流入量とその層での流出量および吸着量と平衡状態を保ち、フロント部以外は液相濃度が流下距離の単調減少函数として定常状態を示している。このようなモデルでは液相中での溶質濃度が低く、かつ被吸着能の大きい拡散物質の挙動を予測するのに適していると推定される。

つぎに前述したモデル-2、(5-23)式の第2項において $N=1$ とし、かつ飽和吸着濃度を考慮して重ね合した(5-43)式を用い、破過曲線を求めた結果をFig. 5-10 に掲げる。

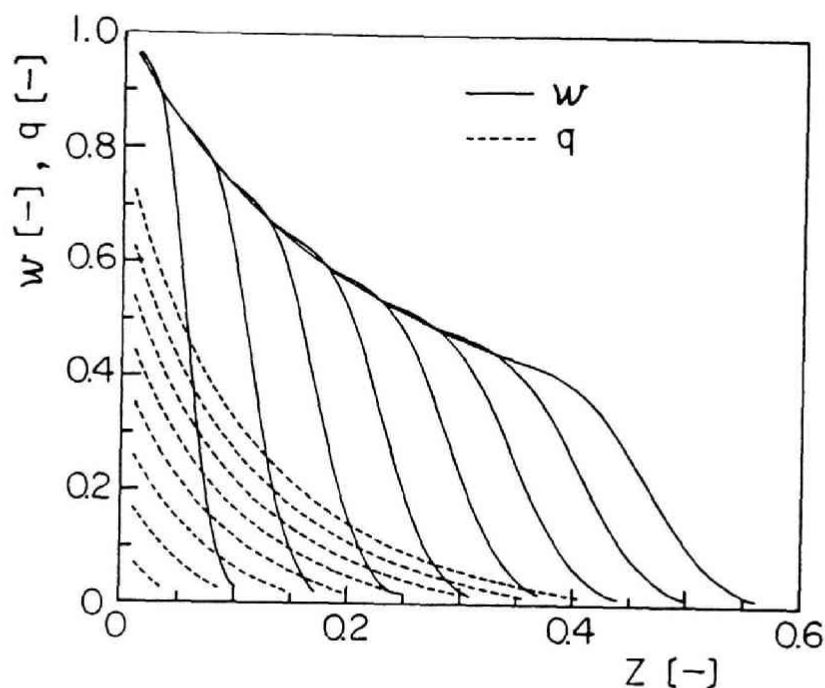


Fig. 5-9 The concentration profiles for 4τ inflow volume, described using the Model-2.

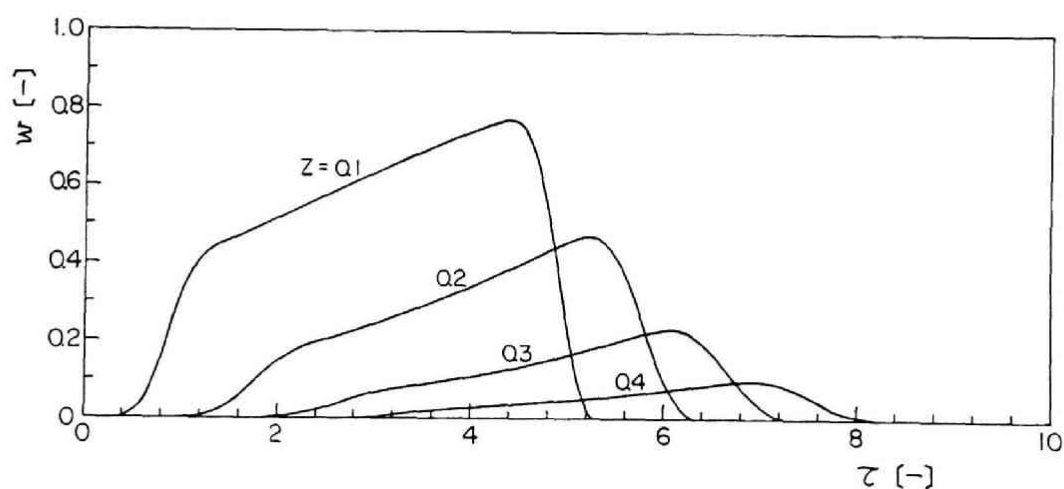


Fig. 5-10 The breakthrough curves at four distances, described using Eq.(5-43).

$$\partial Q / \partial t = K_1 \partial C / \partial t + k'_t (Q_0 - Q) C \quad (5-43)$$

$$\begin{aligned} \text{ここで} \quad Q_0 &= 0.5 \text{ (}\mu\text{eq/g)}, & C_e &= 0.1 \text{ (}\mu\text{eq/cm}^3\text{)} \\ K_1 &= 2.0 \text{ (cm}^3\text{/g)}, & k'_t/V &= 0.1 \text{ (cm}^2\text{/}\mu\text{eq)} \end{aligned}$$

Fig. 5-10 を Fig. 5-8 と比較すれば、後者では破過曲線のプラトーを形成していた部分が、前者では流入液量の増加とともに高くなっていることがわかる。これは(5-43)式の右辺第2項から明らかなように、吸着媒体層において溶質の吸着現象が進行するにつれて吸着速度が遅くなり、微小時間における単位媒質層の間隙水中に残存する溶質量が増加するためである。したがって、流れ軸方向のある地点においてフロントが通過したあとでも液相濃度は C/C_e が1になるまで増加しつづけ、破過曲線の形状が2段階の様相を呈する。

(5-23)式で表されたモデル-3では飽和吸着量を直接的には考慮していないようであるが、速度定数を吸着座の被覆率が飽和に近づくにつれて連続的に小さくするとしている。そこで、次のような定数を用いて(5-24)式を(5-9)式と連立させた場合の流れ軸方向の固・液両相における濃度分布を求めた。その結果を Fig. 5-11 に掲げる。ここで流入条件はモデル-1 (Fig. 5-6)の場合と同じである。

$$\begin{aligned} C_e &= 0.1 \text{ (}\mu\text{eq/cm}^3\text{)}, & Q_e &= 0.15 \text{ (}\mu\text{eq/g)} \\ V &= 10 \text{ (cm/hr)}, & \beta &= 0.5 \text{ (-)}, \\ (k_f/V) \exp(-\Delta G_0/RT) &= 0.5 \text{ (cm}^2\text{/g)} \end{aligned}$$

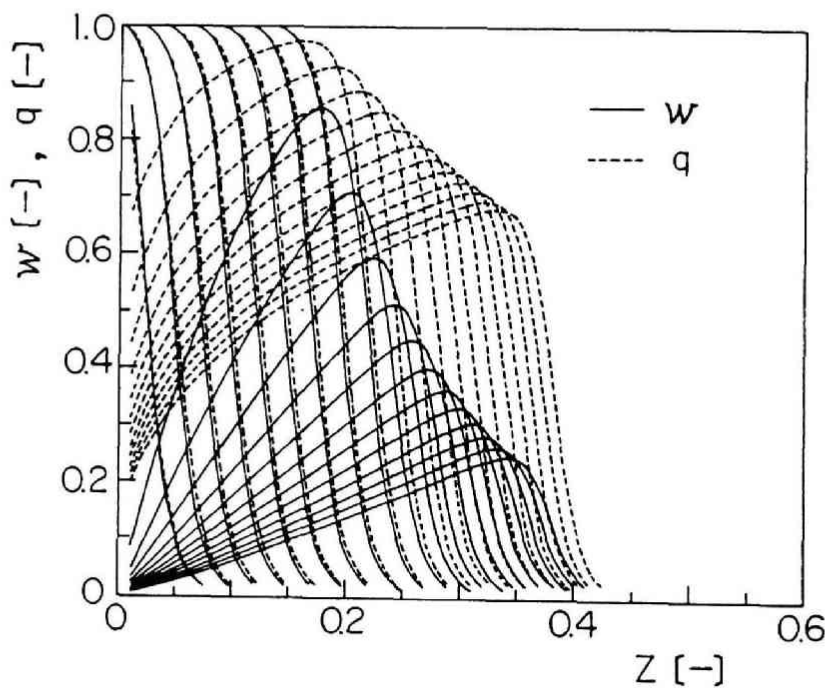


Fig. 5-11 Asymmetrical concentration profiles described for a rectangular inflow wave using Lindstrom's model (Model-3).

(5-28)式をみれば、脱離操作により液相濃度 w がほぼゼロに近似される場合、脱離速度は第2項のみで表され、この大きさは吸着濃度 q に比例する。したがって、テーリング現象をこのモデル-3によっても表現することは可能であるが、モデル-1と異なるところはこれが2つの速度式を重ね合わせて用いたのに対し、モデル-3では1つの速度式を用いてその速度定数が連続的に変化することである。Fig. 5-12 にはこのテーリング現象を破過曲線 ($Z=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) として観察した結果を掲げる。また、Fig. 5-13 には線形吸着式(5-6)と非線形吸着式(5-24)を用いた場合の固・液相濃度変化率を比較した結果を掲げる。この流れ軸方向の分布の溶質流入条件は4 τ を溶離液6 τ で流動させたものである。この図によれば、線形モデルでは固・液相の濃度変化率は少しの時間遅れはあるがほぼ同じである。これに対し、非線形モデルでは特に流入濃度がゼロになり脱離現象 ($\partial q / \partial \tau < 0$) を示す分布が生じたあとは両者の形状の差が大きくなる。すなわち非線形モデルでは流入端近辺での脱離速度がしだいに小さくなり、テーリング現象の原因となる計算結果が示されている。

以上、差分解析を用いて求めた種々の吸着モデルから得られた結果を破過曲線について模式的にまとめればFig. 5-14 のようになる。そして、第4章のカラム実験結果から破過曲線の形状が類似しているものを対応させれば以下のとおりである。

- $\alpha-1$ 曲線：吸着媒体との親和性が弱いもの—— ^{36}Cl 、 HTO
- $\alpha-2$ 曲線： $\alpha-1$ 曲線において流下距離が長い場合
- $b-1$ 曲線：一部は媒体にほぼ非可逆的に吸着されるが、他はほとんど吸着されないもの—— ^{131}I
- $b-2$ 曲線：可逆および非可逆の両形態で吸着されるもの—— ^{110m}Ag 、 ^{106}Ru
- $b-3$ 曲線：媒体に非可逆的に吸着され、その速度が大きいもの—— ^{95}Zr 、 ^{95}Nb 、 ^{32}P
- $c-1$ 曲線：イオン交換もしくは化学反応により可逆的に吸着されるもの—— ^{85}Sr 、 ^{54}Mn 、 ^{109}Cd 、 ^{60}Co 、 ^{65}Zn 、 ^{35}S
- $c-2$ 曲線： $b-2$ 曲線において飽和吸着濃度を考慮する必要のあるもの—— ^{144}Ce
- $d-1$ 曲線：粒子細孔内拡散を示すもの—— ^{137}Cs
- $d-2$ 曲線： $d-1$ 曲線において濃度の低い場合

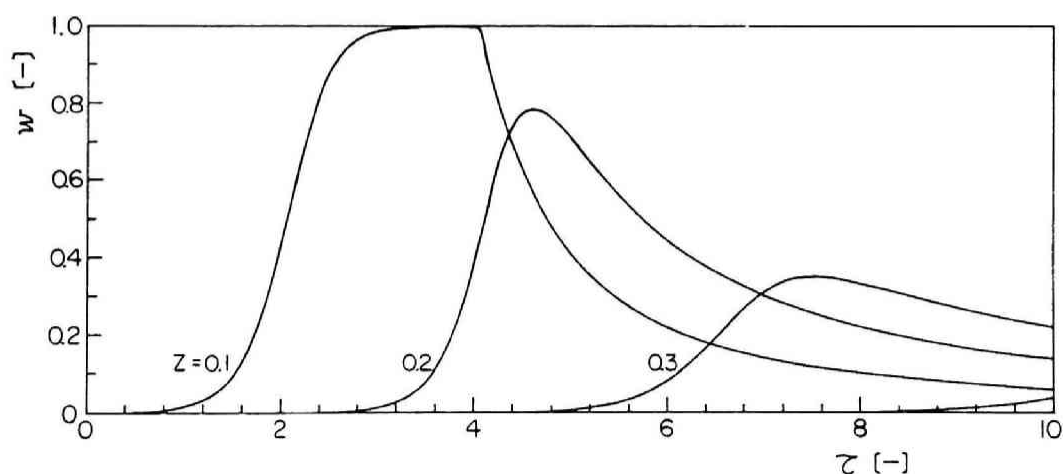


Fig. 5-12 The breakthrough curves which show the tailing edge described using the Model-3.

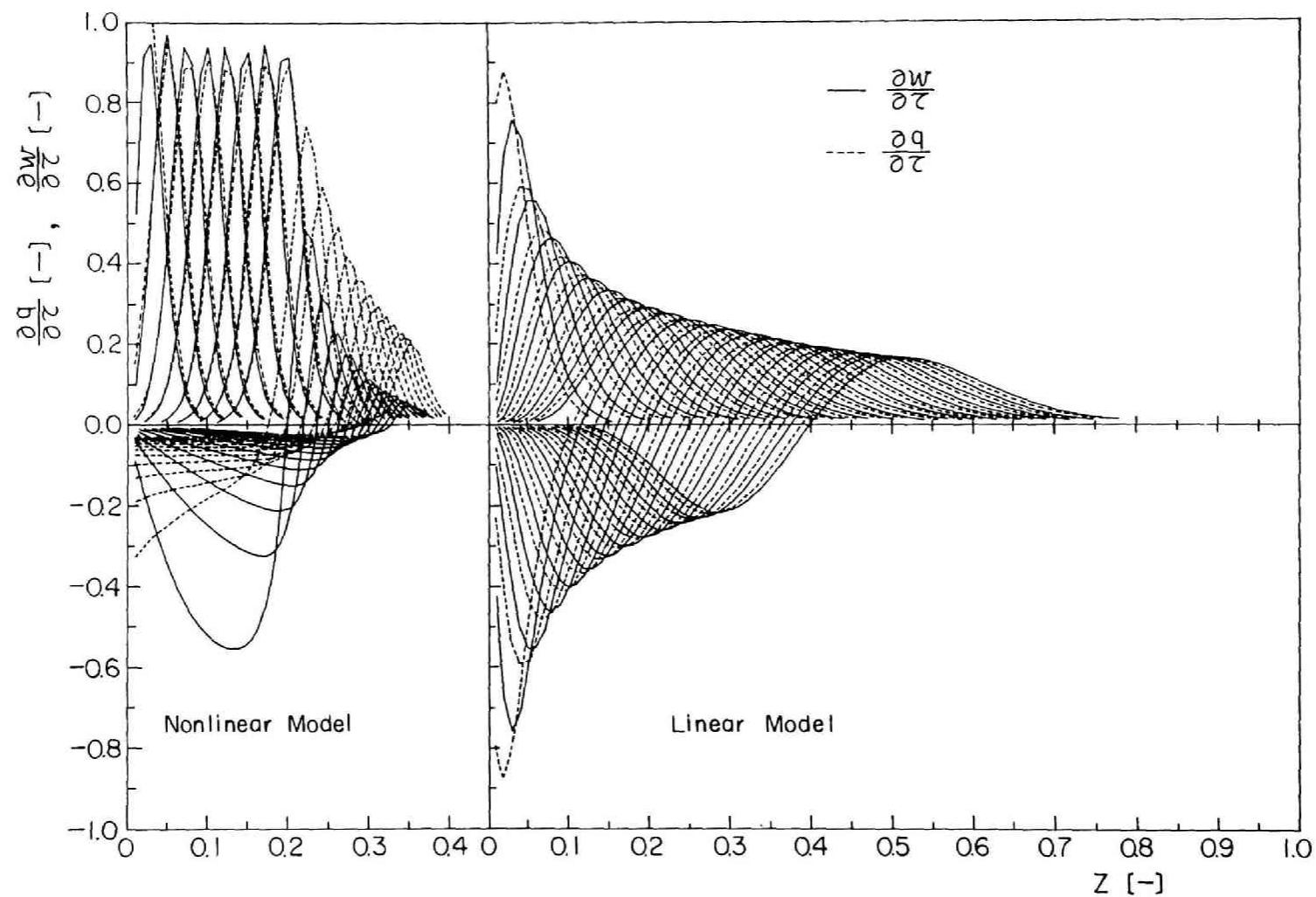


Fig. 5-13 The profiles of adsorption-desorption rate described using linear[Eq.(5-6)] and nonlinear model[Model-3].

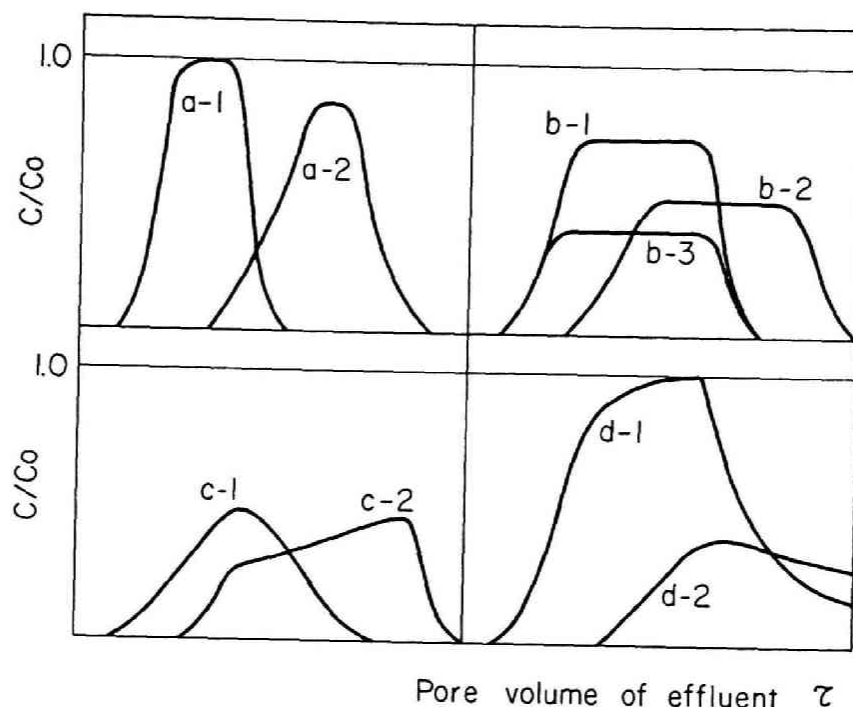


Fig. 5-14 Typical breakthrough curves described for various adsorption models.

以上に述べた種々の放射性核種の挙動パターンから、低レベル放射性廃棄物の地表面近傍での保管もしくは埋設処分などに際して被曝線量評価上問題になると考えられる核種について、以下ではさらに詳しく研究を進める。すなわち、5.3では可逆的な反応により流動する2価イオン状核種のうちでも易動性の大きいSrおよび濃度依存の大きいCsについての挙動を検討する。

5.3 Cs および Sr イオンの吸着と流出濃度予測

5.3.1 緒言

放射性核種 ^{137}Cs および ^{90}Sr は半減期が比較的長いことからその環境中における挙動が保健物理学分野で重要視されてきた。したがって、従来、種々の粘土鉱物に対するCsイオンやSrイオンの親和性^{27~30)}、共存イオンの影響^{31~33)}およびそれらの土壌・植物中における易動性など^{34~39)}に関する多くの研究が報告されてきた。しかしながら、一般の環境土壌中には種々の粘土鉱物が固有の比率で含まれており、単一の粘土鉱物に対する吸着特性の結果をそのまま適用することができない。また、粘土鉱物の種類に対してだけではなく、土壌構成粒子の幾何学的構造によっても吸着特性が変化することから個々の土壌に対する研究の累積も重要である。Srイオンは化学的性状が土壌および環境水中に多く含まれているCaイオンと類似していることから研究報告が多い^{40~43)}。Csイオンについてはそれが無担体状の場合は土壌に極めて強く吸着され、易動性が小さく、また大気圏核実験によるフォールアウトの土壌吸着分布でも表層に長く保持される⁴⁴⁾ことが明らかにされている。

第3章において検討した底質砂層内での吸着および第4章に述べたカラム実験結果のいずれにおいてもCsイオンは濃度依存性が最も大きく、Srイオンは最も小さいことが判明した。この理由はSrのイオン半径(1.27\AA)がTable 5-3⁴⁵⁾に示すようにCsのイオン半径(1.65\AA)よりも小さく、極性化している水分子との距離が近いために電場の強さが大きく、水分子を強く配向させるためである。すなわち、水和イオン半径はSrよりもCsのほうが小さくなる。このことからSrイオンは粘土鉱物結晶の表面でその濃度分圧に従ってすみやかに吸着・脱離現象が生じるのに対し、Csイオンは結晶格子内部へ移動すると考えられる。そしてここでは詳細な吸着機構を検討するため第4章で用いたような多核種を混合した模擬廃液は使用せず、単一核種の原液を用いることとする。そして、より詳細にカラム実験を行い、担体や共存イオンが破過曲線(とくに立ち上がり点)に及ぼす影響だけではなく、脱離溶液を変えることによりCsの土粒子によるイオン交換吸着現象と粒子内への拡散現象を明らかにするとともに、複数の吸着機構を示す現象のモデル化に対して5.2で提案した重ね合わせモデルを適用し、その妥当性を検討する。ちなみにPurex廃水中におけるCsおよびSr濃度の分析結果例⁴⁶⁾によればそれぞれ 0.81g/l ($=6.09\text{ }\mu\text{eq/ml}$) および 0.5g/l ($=11.4\text{ }\mu\text{eq/ml}$) が報告されており、土壌中での挙動に際して担体濃度の影響は無視できない。また、再処理廃液中のセシウムおよびストロンチウムの同位元素がすべて ^{137}Cs および ^{90}Sr でないことは明らかであるが、安全側の仮定として半減期の長いこれらの核種の比放射能値⁴⁷⁾ から上述した化学的濃度を放射能濃度に換算すれば各々 79 Ci/l および 75 Ci/l となる。

5.3.2 実験方法

カラム実験は第4章に述べた方法と同じ(20 cm長カラム)であり、充填材にも豊浦砂を用いた。したがって、充填砂量は100 g、砂層内の間隙水量は 26.4 cm^3 である。 $1\text{ }\mu\text{eq/cm}^3$ (20ppm Caイオン濃度)の CaCl_2 溶液を約1 l 通水して砂層をコンディショニングした場合は、この操作を省略したときよりもCsイオンの立ち上がり点が速いことが判明したので、条件を統一する目的および通常の地下水には同程度のCaイオンが含まれていることなどを考慮して、実験前にはこの条件でカラムをコンディショニングした。また担体にはCsおよびSrとも塩化物を用いた。

0.5τ (13.2 cm^3) ほどのフラクションから 10 cm^3 の流出液を採取し、ウェル型 NaIシンチレーションカウンタによりその放射能濃度を測定した。砂層分布は第4章に述べた方法により各1 cm 層の試料砂から風乾させた1 gを採取し、 2π ガスフローカウンタにより測定した。

5.3.3 実験結果および考察

Table 5-3 The radius of several ions.

Ion	Ion radius(\AA)
Li^+	0.78
Na^+	0.98
H^+	1.20
K^+	1.33
NH_4^+	1.48
Rb^+	1.49
Cs^+	1.65
Mg^{+2}	0.78
Ca^{+2}	1.06
Sr^{+2}	1.27
Ba^{+2}	1.43
Al^{+3}	0.57
Fe^{+3}	0.67
F^-	1.33
Cl^-	1.81
Br^-	1.96
I^-	2.20

[Quoted from ref.(45)]

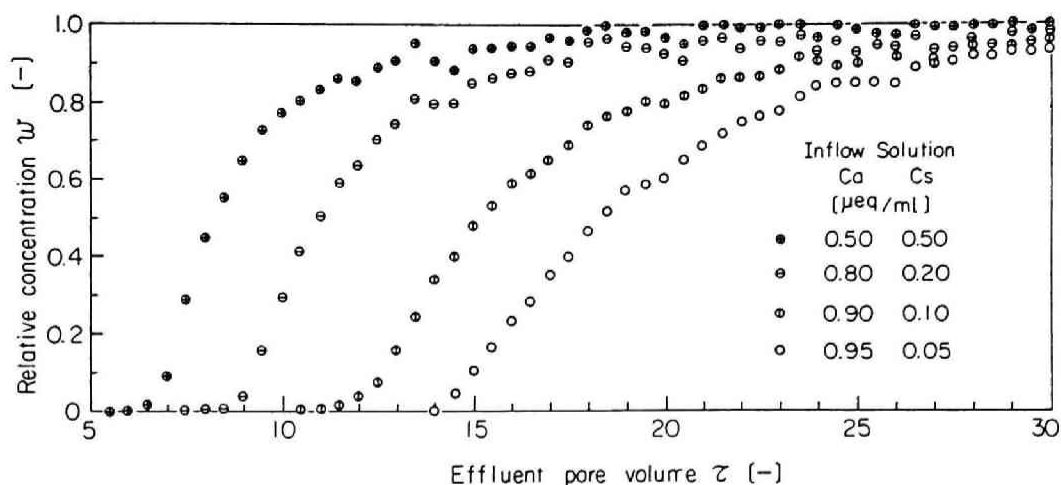


Fig. 5-15 The breakthrough curves for four Cs ion concentrations. The normalized concentration are plotted against the effluent volume in terms of pore volume τ .

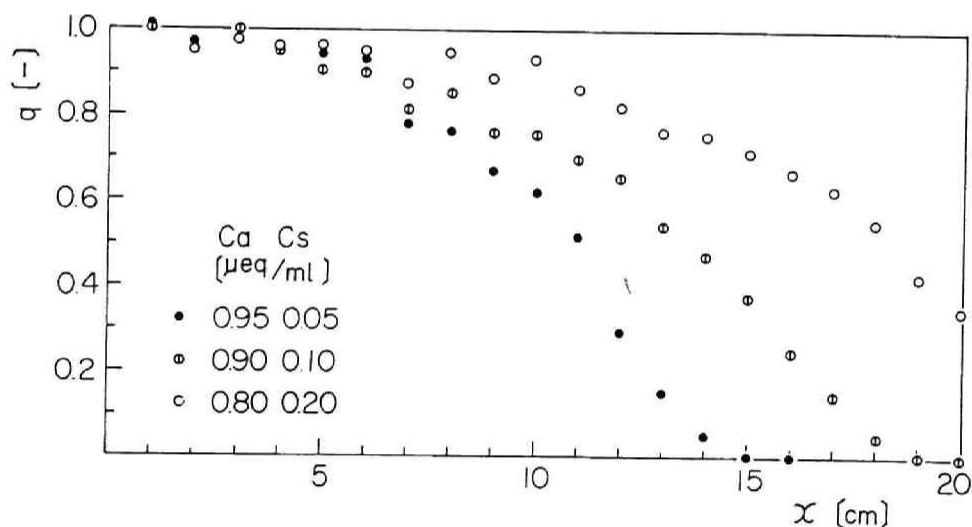


Fig. 5-16 The normalized adsorption profiles for three Cs ion concentrations, where 10 τ inflow volume was introduced into the 20 cm column respectively.

1) 破過曲線および砂層分布に及ぼす流入濃度の影響

Fig. 5-15 は液相における総イオン量を $1 \mu\text{eq}/\text{cm}^3$ と一定に保つため、0.95、0.90、0.80および $0.50 \mu\text{eq}/\text{cm}^3$ に調整した CaCl_2 溶液に担体 CsCl を添加し、0.05、0.10、0.20および $0.50 \mu\text{eq}/\text{cm}^3$ となるように調整した4種類の原液を連続的に流入させた場合の破過曲線である。ここでも放射性トレーサーには ^{137}Cs を用いた。これによれば 担体濃度が低い場合ほど立ち上がり点が遅くなり、また流入液濃度 (C_e) に対する流出液濃度 (C) の比 (以下、 w と記す) が1に漸近するのも遅くなる。この原因は高濃度流入液の場合、固・液両相間における平衡状態が速く達成されるためこの吸着帯の進行も速くなるものと考えられる。そこで、次に 0.05 、 0.10 および $0.20 \mu\text{eq}/\text{cm}^3$ CsCl 溶液をそれ

それ10 τ 流入させた時点での砂層吸着分布を求めた。その結果をFig. 5-16 に掲げる。ここで縦軸に示された q は流入端の砂層濃度に帯する各地点での砂層濃度比である。これによれば、それぞれの原液の流入量が10 τ と一定でも規準化した吸着濃度分布のフロントの易動度は高濃度液を用いた場合ほど速くなることが明らかにされた。このことは液相濃度に比例して C_s が砂層に吸着されていないことを意味している。そこで、Fig. 5-15 に掲げた破過曲線を用いて砂層に吸着された C_s 量を評価し、カラム法による等温吸着線を求めた。その結果をFig. 5-17 に掲げる。

Fig. 5-17 にはCsイオンと同様にSrイオンについてもカラム法から求めた等温吸着線を掲げる。この図によればSrイオンの場合はカラムに流入させる液相の総陽イオン濃度($C_{Ca}+C_{Sr}$)を1 $\mu\text{eq}/\text{cm}^3$ と一定に保った条件ではほぼ直線に近い Henry型の等温吸着線を示すが、Csイオンの場合は 0.05 ~ 0.5 $\mu\text{eq}/\text{cm}^3$ の濃度域においてFreundlich型の等温吸着線が得られた

以上のように、等温吸着線から求められる液相濃度に対する固相濃度の比が一定にならない例としてCsイオンがあり、砂層内での挙動に関して一定になるものとの違いは破過曲線で立ち上がり点の遅れとして現れることが明らかにされた。

2) 破過曲線に及ぼす流速の影響

破過曲線の形状、特にフロントの立ち上がり点には濃度の影響が大きいことは前述したが、多孔性媒体の形状に基づく分散の程度や固・液相間の吸着速度と関連して、流速がフロントの勾配に及ぼす影響は大きいと考えられる。いま、流速が低い場合、一定のフロント流下距離に対してその滞留時間が長くなり、フロントは分子拡散現象によりその勾配が緩くなる。これに対して、流速が大きい場合も固・液相間における吸着の平衡状態が達成される前に溶質が移流によって流下方向へ、より多く流出されることが考えられ、どちらの場合もフロント勾配が緩くなる現象が生じる。したがって、フロント勾配を最大にする流速域が存在することも予想されるが、ここでは地下帯水層で想定される流速のうち速い場合(140 cm/hr)と通常の場合(8.3 cm/hr)について破過曲線を求め、フロント勾配を比較した。Fig. 5-18 にはCaイオン濃度0.9、Csイオン濃度0.1 $\mu\text{eq}/\text{cm}^3$ に調節した原液を用いて2つの流速に対して得た結果を掲げる。これによれば、8.3 cm/hr 程度の流速では分子拡散が卓越する程の滞留時間でもないためこれによる分散効果は少なく、また、140 cm/hr に比べれば流速が低いため吸着の平衡状態が達成される範囲も広いためフロント勾配は大きくなっている。したがって、フロントの平均的な流出地点(C/C_0 が0.5~0.6に相当する流出点)は2つの破過曲

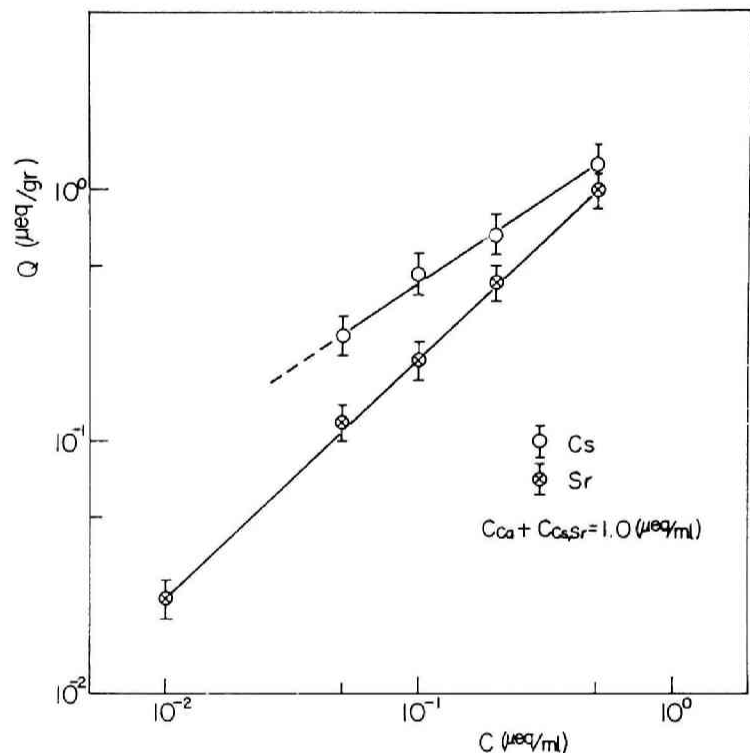


Fig. 5-17 The isotherm equilibrium of Sr and Cs ion obtained using the column experiment.

線においてほぼ同じであるが、流速が大きい場合はフロント勾配が緩くなり、立ち上がり点も速くなることが認められた。したがって、この原因によるフロント勾配の変化として現れる立ち上がり点の違いはFig. 5-15 に示した濃度変化に基づくその違いとは異なるものである。

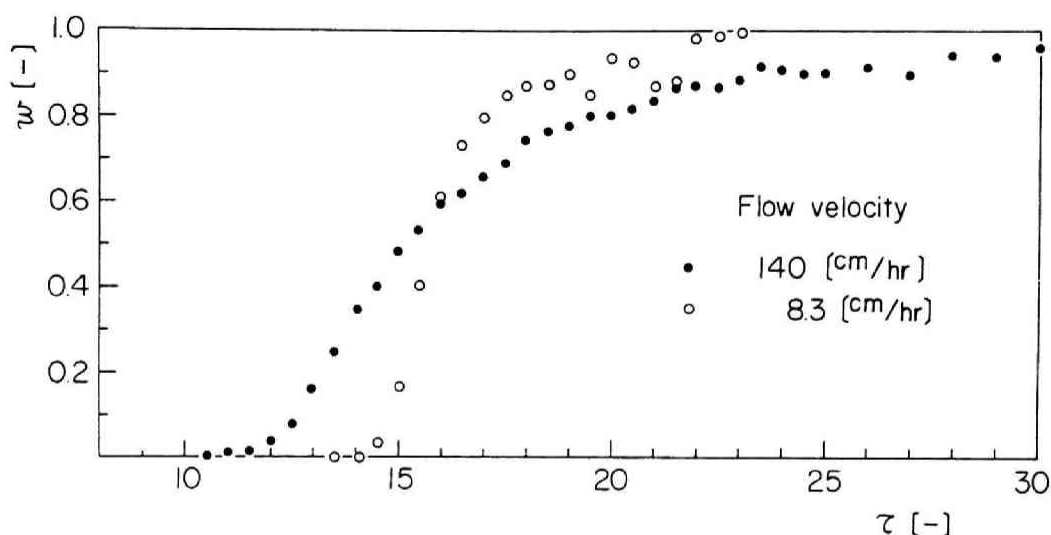


Fig. 5-18 The effect of the average interstitial velocity on the breakthrough curve of Cs ion.

3) Csイオンの脱離機構

Fig. 5-15 に示した4種類の濃度の原液を、 $w (=C/C_e)$ がほぼ1になる50 τ まで流入させて吸着平衡を達成させたあとそれぞれ1 $\mu\text{eq}/\text{cm}^3$ のCaイオン液で流出させた結果をFig. 5-19 に掲げる。この図にはとくに Ca 0.9 $\mu\text{eq}/\text{cm}^3$ 、Cs 0.1 $\mu\text{eq}/\text{cm}^3$ の原液を用いた場合のみ同様にして吸着させたカラムを蒸留水でも流出させた破過曲線の結果を掲げたが、これはCaイオン液でCsを溶離させた破過曲線とは著しく異なっている。すなわち、蒸留水により溶離されるCs量は流出液量が砂層間隙

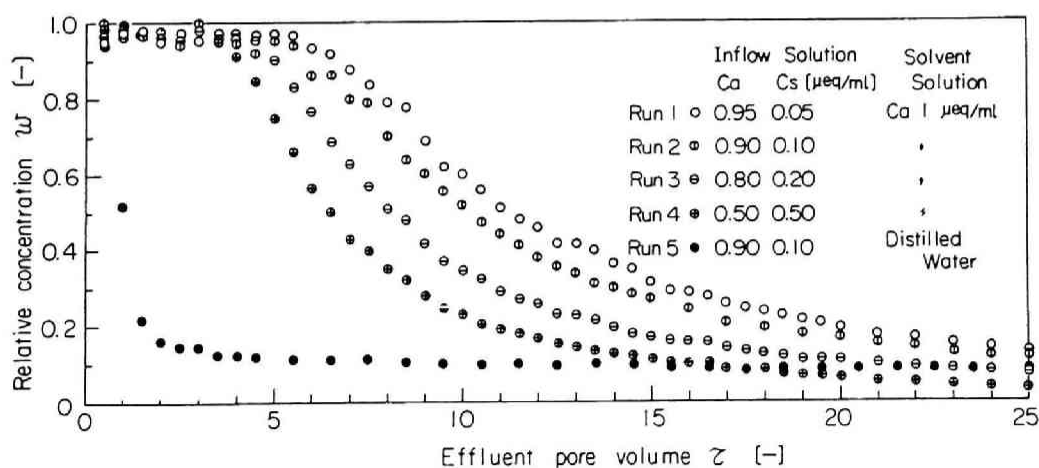


Fig. 5-19 The effluent curves which were presaturated with four kinds of Cs ion solution, and successively leached with 1 $\mu\text{eq}/\text{ml}$ CaCl_2 aq. and distilled water.

水の2倍程度の間($< 2\tau$)に C/C_0 が急激に減少する。この流出されたCs量は蒸留水を通水するまえにカラム間隙水中に存在していたものであるが、これがすみやかに流出されたあと($> 2\tau$)でも w が0.1程度と低い濃度ではあるが非常に緩やかな逓減率で流出され続けることがわかる。溶離液が蒸留水であることおよび物理的に砂粒子に付着しているかもしれない微量のCsはすでに 2τ 付近までに溶離されていると考えられることから、 2τ 以上に現れるCsは土粒子の細孔へ拡散したものが間隙水との濃度勾配により再び間隙水中へ拡散浸出し、それが蒸留水により流出されるものと考えられる。一方、Caイオン液を用いて溶離させた破過曲線には上述した拡散による流出とCaイオンとの交換脱離による量が重複して現れるため、蒸留水を用いた場合よりもCsイオンの流出量は多い。したがって、2つの溶離液による破過曲線の差はCaイオンによる交換脱離量を意味する。このことから、充填砂の細孔内へ拡散して吸着される量は、一定濃度液を連続に流入させた破過曲線から算出される砂層に吸着されたCsイオンの全量から上述したCaイオンにより交換脱離される量を差し引くことにより求められる。パーミキュライトに対するCsの吸着現象についてもこのような2つの吸着速度を有する機構がバッチ法により検討されている³⁵⁾。

Fig. 5-19 によれば、4種類のCs濃度に対して得られたCaイオン液による脱離曲線を比較すれば高い濃度の場合ほど速く脱離されていることがわかる。これは等温吸着線では液相濃度の高い範囲では吸着平衡時の固・液相濃度比が小さくなることと対応しており妥当な結果と考えられる。

Fig. 5-20 には流入波形を連続状としたもの以外に、Cs濃度を一定($0.1 \mu\text{eq}/\text{cm}^3$)に保ち、Ca濃度を1桁ほど変えた場合(10 および $0.9 \mu\text{eq}/\text{cm}^3$)の原液を $1 \mu\text{eq}/\text{cm}^3$ のCaイオン液で溶離した結果を掲げる。この破過曲線をみれば媒体に吸着されないH₂O (Fig. 2-14)のようにピークを中心とした対称形にはならず、著しいテーリング現象⁴⁸⁾を示しているがこれは上述した土粒子内拡散現象から想定されることである。また同じ濃度で 5τ 原液を流入させても共存するCaイオン濃度が高いときほどCsイオンの立ち上がりは速くなる。これはCsイオンの吸着濃度がCaイオンと競合することを考えれば妥当な結果である。

以上、主としてCsイオンの飽和砂層内における挙動を実験的に検討してきたが、以下ではその現象に基づいて数式モデルを構成し、実験結果と比較・検討する。

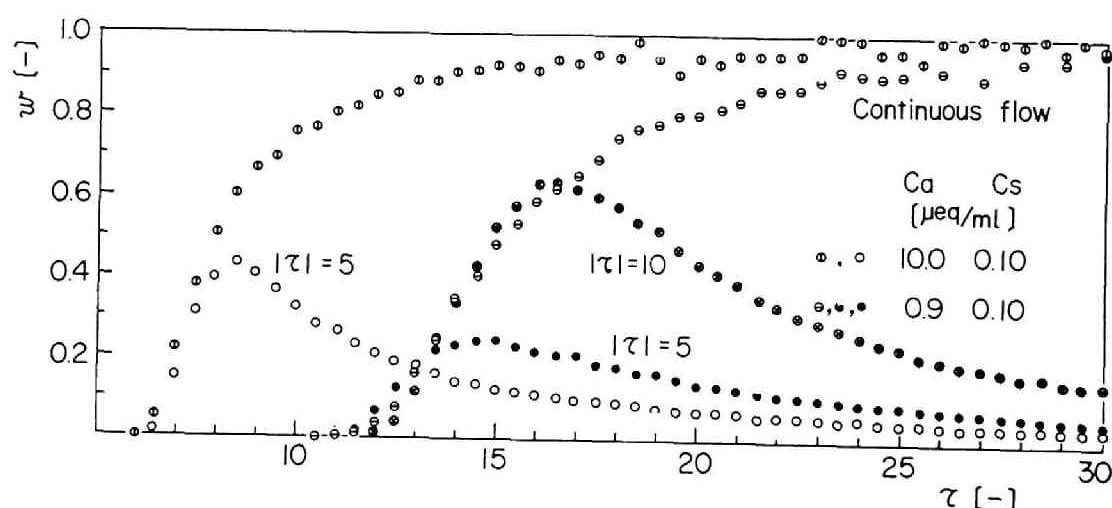


Fig. 5-20 The effect of Ca ion concentration on the breakthrough curves.

4) SrおよびCsイオンの吸着挙動モデル

第3章および第4章に述べた実験結果から、担体濃度の影響が少なく、易動性の大きいSrイオンは、従来の研究からも類推してそれほど長期におよぶ挙動を対象としない場合については主としてCaイオンとの交換作用に基づいて土壌水中を移動すると考えられる。そこで5.2.3の(5-40)式に示したイオン交換吸着速度式を用いて理論および実験により得られた破過曲線を比較検討する。Fig. 5-21 には4種の原液濃度(0.05、0.10、0.20および0.5 $\mu\text{eq}/\text{cm}^3$)を5 τ 流入させ、液相中の全カチオン濃度がそれに等しい1 $\mu\text{eq}/\text{cm}^3$ の CaCl_2 溶液で溶離させた結果を掲げる。

ここで用いた定数は以下のとおりである。

$$S_0 = 2.5 (\mu\text{eq}/\text{g}), \quad L = 50 (\text{cm})$$

$$K_S (= \frac{1-\varepsilon_1}{1-\varepsilon_2}) = 0.98, \quad V = 4.2 \times 10^{-2} (\text{cm}/\text{sec})$$

$$\varepsilon_2 = 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 (-),$$

$$p = 0.4 (-), \quad \gamma = 2.6 (\text{g}/\text{cm}^3), \quad k'_S = 20 (\text{cm}^3/\mu\text{eqhr})$$

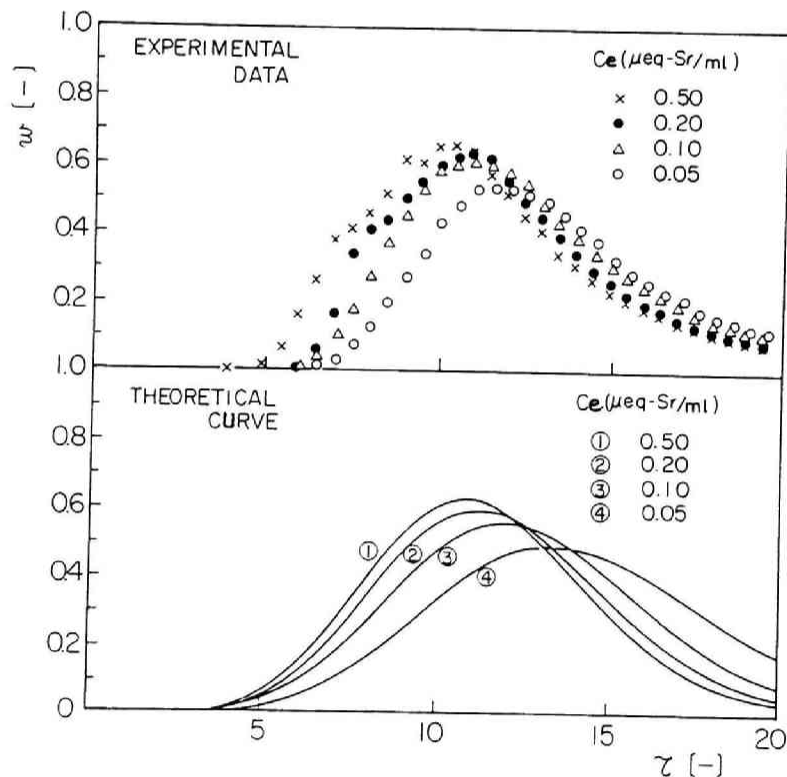


Fig. 5-21 Experimental and theoretical breakthrough curves for Sr ion of 5 τ inflow volume, where the theoretical curves were drawn using Eq.(5-40).

Fig. 5-21 をみれば実験的に得られた破過曲線の形状は、どの濃度の場合もほぼ理論曲線により近似されているものと見なされる。また、一旦Srイオンの原液を流入させ、それを蒸留水により溶離してもCsの場合のようにテーリング現象は示されなかったので、カラム実験の結果からはこのことからイオン交換反応に従うと想定したモデルを挙動予測に用いることが可能と考えられる。さ

Table 5-4 Parameters used in the estimation by the Model-1.

Ce($\mu\text{eq/ml}$)	$k'_s (=k'_1)$	ϵ_1	ϵ_2	Se($\mu\text{eq/g}$)
0.05	500	0.035	0.05	0.09
0.10	100	0.092	0.10	0.23
0.20	50	0.172	0.20	0.43
0.50	50	0.340	0.50	0.85

ϵ_1	S_e/S_0	$\epsilon_2 - C_e/C_0$	$K'_i - 1$
--------------	-----------	------------------------	------------

らにFig. 5-21 から、破過曲線の各濃度に対する立ち上がり点を大差のないものとして一定の分配係数値で近似すれば、線形のHenry型吸着式の適用も可能である。

Csイオンのモデル化に際しては、Fig. 5-19 に示した破過曲線から2つの吸着機構(1つは土粒子表面でのCaイオンとの交換吸着、他は土粒子内部への拡散速度に律則されると考えられる吸着)を明らかにしたため、5.2.2.1 に提案した二段階吸着モデルに従って実験結果を理論曲線と比較検討した。Fig. 5-22 には(5-40)および(5-41)式において、Table 5-4 に掲げたパラメータを用いた差分解およびSrと同じ4種の濃度原液10 τ を流入させた後、1 $\mu\text{eq/cm}^3$ CaCl₂溶液で流出させた場合の破過曲線の結果を掲げる。このとき、各原液濃度に対する固相の吸着平衡濃度は5.3.3 1) に述べたカラム法から求めた等温吸着線により得た値、すなわち 0.24、0.38、0.58 および1.0 $\mu\text{eq/g}$ を使用した。そして内部吸着量(R_0)は同じく5.3.3 3) に述べた方法により得た値0.15 $\mu\text{eq/g}$ を用いた。なお、Table 5-4 に掲げたもの以外の定数はSrの計算に用いたものと同じである。Fig. 5-22 の結果をみればテーリング現象が二段階吸着モデルを用いることにより表現され、破過曲線の全般的な形状と理論曲線との適合性がほぼ良好であるといえる。テーリング現象は液相濃度の低いときほど顕著であるが、これは全吸着濃度に対する粒子内部収着量の比率が増加するためと考えられる。そして高濃度ではこの比率は小さいが、この現象はSrイオンに比べれば無視できない。

Fig. 5-23 にはFig. 5-22 に掲げた結果のうち、テーリング現象の最も著しい場合(Csイオン濃度: 0.05 $\mu\text{eq/cm}^3$)について、従来の吸着モデルによる理論曲線をここで用いた二段階モデルも含めて比較した結果を掲げた。この場合、すべてのモデルにおいて0.05 $\mu\text{eq/cm}^3$ の液相濃度に対して固相濃度を 0.24 $\mu\text{eq/g}$ となるように等温吸着線のパラメータを選択した。これによれば、従来提案されたどのモデルもフロントの平均的な位置は20 τ 程度で一致しているが、破過曲線のピーク高さおよびテーリング現象の表現において実験結果との適合性が良好ではない。この理由は、フロントの平均的な位置は平衡吸着濃度と液相濃度の比のみで決定されるとともに、ピーク高さおよびフロント勾配は速度定数のみで規定されるにすぎないためである。したがって、速度定数を小さくしてピーク高さを低くすればフロント勾配は緩くなり、破過曲線の立ち上がり点が速くなる。これらのことからFig. 5-23 にみられるように破過曲線の立ち上がりを遅くしてピーク高さを低く抑え、さらにテーリング現象を表現するためには、実験的に明らかにされた2つの機構に基づいて提案した二段階吸着モデルが従来の単一のモデルよりも優れていることが明らかにされた。

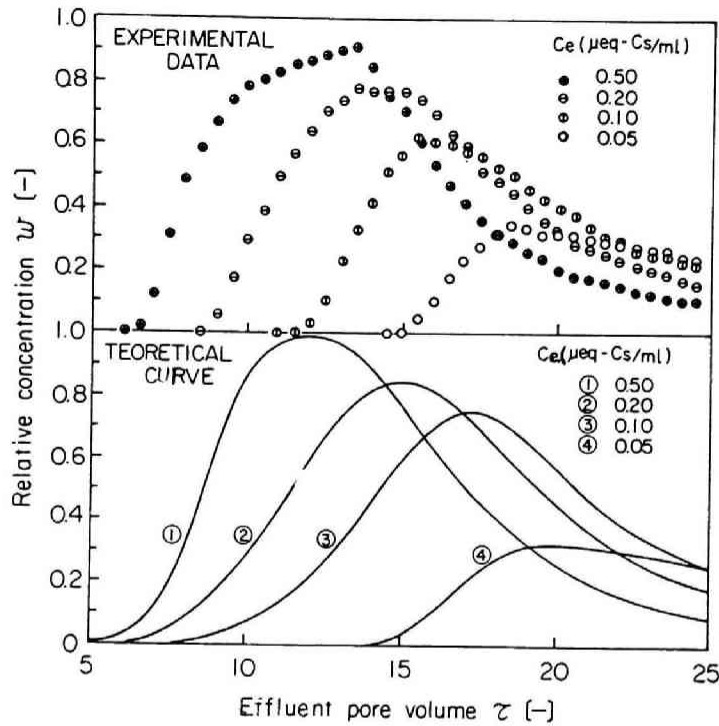


Fig. 5-22 Experimental and theoretical breakthrough curves for Cs ion of 10τ inflow volume, where the theoretical curves were drawn using two-stage model(Model-1).

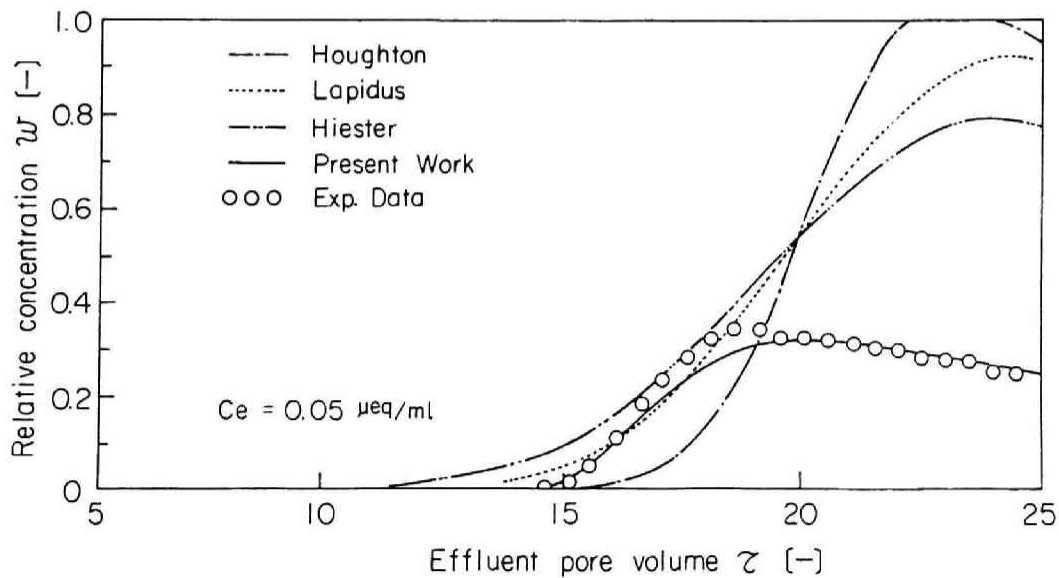


Fig. 5-23 Comparison of theoretical models with experimental data for the breakthrough curve of Cs ion.

5. 4 結 語

本章では環境の土壤水中における放射性核種の挙動が、地下水の流速および土壤の吸着能から判断して比較的狭小な範囲に限定される場合を想定し、地下水汚染を予測するための吸着モデルとその解析に関する研究を行った。

5.1では、従来提案されている吸着モデルを概観し、単純な初期、境界条件の下で物質収支式と連立させて得られている解析解をまとめて掲げた。5.2では土壤粘土鉱物の特性から粒子表面におけるイオン交換吸着および土粒子内吸着の異なる吸着機構が存在する場合を想定した二段階吸着モデル、溶存成分が単一ではない場合に想定される二成分吸着モデルを提案した。また、Lindstrom がバッチ内の固・液相反応に対して提案した、吸着速度定数が吸着濃度の函数となる吸着式を流れ系に適用した。すなわち、これらの非線形吸着式をLeeが提案した疑似線形化を用いることにより差分解析を行った。そして、吸着式中に含まれる種々のパラメータが、溶質の挙動に及ぼす影響を上述した手法を適用して検討し、種々の挙動パターンを明らかにした。この場合、5.1に掲げた単純な初期、境界条件下での解析という制約はなく、任意の条件でも解析できる利点を有している。

5.3では半減期が長く、保健物理学的に重要な核種である ^{90}Sr および ^{137}Cs を対象とし、その土壤水中における挙動を前述した吸着モデルと比較した。ここでは無担体状としてよりも放射性廃液の性状から塩分濃度が高いことを想定し、塩化物の担体を添加した模擬廃液を用いた。 Cs イオンの場合、液相濃度の違いにより挙動、とくに破過曲線では立ち上がり点に関して大きな影響が現れることが判明した。また、一旦 Cs イオンを吸着させたカラムを2種の溶離液(Ca イオン液および蒸留水)により脱離させる方法を用いて細砂に対する Cs イオンの吸着機構がイオン交換と拡散律則の粒子内吸着の二段階から成ることを明らかにした。そしてカラム法により求めた平衡吸着濃度や内部吸着量などの実験条件と速度定数を用いた二段階吸着モデルにより砂層内における Cs イオンの挙動を説明することが妥当であることを示した。とくにテリング現象については液相の Cs イオン濃度が $0.05 \mu\text{eq}/\text{cm}^3$ 以上の領域では従来提案されているどの単一モデルによってもその挙動を表現できないことも明らかにされた。 Sr イオンは Ca イオンによっては容易に脱離されるが、 Cs イオンとは異なって脱離液に蒸留水を用いた場合、一旦吸着されたイオンが脱離されないことから短時間の反応ではほぼイオン交換機構のみによることが確認された。そして厳密には液相濃度が $0.05 \mu\text{eq}/\text{cm}^3$ 以上の領域ではHiesterらによるモデルが実験結果と良く適合すること、またHenry型の吸着式により近似することも可能であることを確認した。

実地層においては5.1に述べたような単純な条件下で求められる解析解をそのまま用いることはできない。例えば放射性廃液が漏洩して地下帯水層を汚染した場合、汚染の分布が存在するため、少なくとも他の物理、化学的パラメータが一定であるとしても汚染発覚以後の一般的な時間、空間的分布の解析解を得ることは困難である。また汚染地点での境界条件が時間的に変化する場合についても同様である。これに対して、現地の水理、地質特性および汚染の分布がモニタリングにより明らかにされた場合は、5.2に述べた方法により汚染の進行を推定することは可能である。本章では吸着モデルの検討に重点を置き、固有な実地層についての適用に関しては試行していないが、原子力施設や大規模なRI取扱い施設などでは、予め敷地の水理、地質データを累積しておくとともに、バッチ法やカラム法などにより吸着特性を検討して前述したようなモデルを用いて汚染評価解析計算コードを作成しておくことが望ましい。

参 考 文 献

- 1) Boast, C.W. : Modeling the movement of chemicals in soils by water, Soil Sci., Vol.115(3), p.224 1973.
- 2) Lapidus, L. and N.R. Amundson : Mathematics of adsorption in beds. VI. The effect of longitudinal diffusion in ion exchange and chromatographic columns, J. Phys. Chem., Vol.56, p.984 1952.
- 3) Houghton, G. : Band shapes in non-linear chromatography with axial dispersion, J. Phys. Chem. Vol.67, p.84 1963.
- 4) Lindstrom, F.T. and L. Boersma : Theory of chemical transport with simultaneous sorption in a water saturated porous medium, Soil Sci. Vol.110, p.1 1970.
- 5) Bower, C.A., W.R. Gardner and J.O. Goertzen : Dynamics of cation exchange in soil columns, Soil Sci. Soc. Amer. Proc. Vol.21, p.20 1957.
- 6) Lai, Sung-Ho and J.J. Jurinak : Numerical approximation of cation exchange in miscible displacement through soil columns, Ibid. Vol.35, p.894 1971.
- 7) Hiester, N.K. and T. Vermeulen : Saturation performance of ion exchange and adsorption columns, Chem. Eng. Prog., Vol.48(10), p.505 1952.
- 8) Lindstrom, F.T., L. Boersma and D. Stockard : A theory on the mass transport of previously distributed chemicals in a water saturated sorbing porous medium, Soil Sci. Vol.111, p.192 1971.
- 9) Bastian, W.C. and L. Lapidus : Longitudinal diffusion in ion exchange and chromatographic columns. Finite Column, J. Phys. Chem. Vol.60, p.816 1956.
- 10) Davidson, J.M., C.E. Rick and P.W. Santelmann : Influence of water flux and porous material on the movement of selected herbicides, Soil Sci. Soc. Amer. Proc. Vol.32, p.629 1968.
- 11) Davidson, J.M. and R.K. Chang : Transport of picloram in relation to soil physical conditions and pore-water velocity, Ibid. Vol.36, p.257 1972.
- 12) Lai, Sung-Ho and J.J. Jurinak : The transport of cations in soil columns at different pore velocities, Ibid. Vol.36, p.730 1972.
- 13) Mirsa, C. and B.K. Mishra : Miscible displacement of nitrate and chloride under field conditions, Soil Sci. Soc. Amer. J. Vol.41, p.496 1977.
- 14) 高橋幹二、他 : 土砂試料中におけるヨウ素ガスの挙動、保健物理、Vol.9, p.211 1974.
- 15) 桂山幸典、福井正美 : CsおよびSrイオンの帯水砂層における吸、脱着反応について、土木学会第28回年次学術講演会概要集(II)、p.515 1973.
- 16) 福井正美、桂山幸典 : 飽和砂層内におけるCsおよびSrイオンの吸着モデルに関する研究、土木学会論文報告集、第254号、p.37 1976.
- 17) Rao, P.S.C. et al. : Simulation of transformations, ion-exchange and transport of selected nitrogen species in soil, Soil and Crop Sci. Soc. of Florida, Proc. Vol.35, p.161 1975.

- 1 8) Selim,H.M., J.M.Davidson and R.S.Mansell : Evaluation of a two-site adsorption-desorption model for describing solute transport in soil, Proc. of Summer Computer Simulation Conference, July 12-14, 1976.
- 1 9) Fukui,M. and K.Katsurayama : The prediction of the behavior of long-lived radio-nuclides through a saturated sandy layer, Proc. of VIth International Radiation Protection Association Congress, Vol.2, p.637 1977.
- 2 0) Kurtz,L.T. and S.W.Melsted : Movement of chemicals in soils by water, Soil Sci. Vol.115(3), p.231 1973.
- 2 1) Carslaw,H.S. and J.C.Jaeger : Conduction of heat in solids, p.391, Oxford Univ. Press, 1959.
- 2 2) Lindstrom,F.T., R.Haque and W.R.Coshaw : Adsorption from solution. III. A new model for the kinetics of adsorption-desorption processes, J. Phys. Chem. Vol.74 (3), p.495 1970.
- 2 3) Fukui,M : Evaluation of a combined sorption model for describing cesium transport in a soil, Health Phys. Vol.35, p.555 1978.
- 2 4) Lee,P.S. : Quasilinearization and invariant imbedding, Academic Press, 1968.
- 2 5) G. D. スミス : 偏微分方程式の解法、サイエンス社、p.73 1971.
- 2 6) 福井正美 : 放射性イオンの帯水砂層における吸着について、土木学会第26回年次学術講演会概要集(II)、p.627 1971.
- 2 7) Tamura,T. et al. : Sorption and retention by clay mineral, Ground Disposal of Radioactive Wastes, Proc. Conf. at Berkley, Calif., TID-7621, 1961.
- 2 8) Tamura,T. : Fundamental studies of minerals, Waste treatment and disposal Progress Report for April and May, CF-617-3, 1961.
- 2 9) Naylor,D.V. and R.Overstreet : Sodium-calcium exchange behavior in organic soils Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Vol.33, p.848 1969.
- 3 0) Coleman,N.T., R.J.Lewis and D.Craig : Sorption of cesium by soils and its displacement by salt solutions, Ibid. Vol.27, p.290 1963.
- 3 1) Mitry,E. et al. : Further studies on the uptake of long-lived fission products on some clays from the United Arab Republic with a view to eventual ground disposal IAEA, Peaceful Use of Atomic Energy, SM-71/63(C), 1963.
- 3 2) Jacson,W.A., D.Craig and H.M.Lugo : Effects of various cations on cesium uptake from soils and clay suspensions, Soil Sci., Vol.99, p.345 1965.
- 3 3) 筒井天尊、木村捷二郎 : パーミキュライトによる放射性セシウムの除去に関する研究、KURRI-TR-83、1970.
- 3 4) Miller,J.R. and R.F.Reitemeier : The leaching of radiostrontium and radiocesium through soils, Soil Sci. Amer. Proc. Vol.27, p.141 1963.
- 3 5) Sawhney,B.L. : Kinetics of cesium sorption by clay minerals, Ibid, Vol.30, p.565 1966.
- 3 6) Bange,G.G.J. and R.Overstreet : Some observations on adsorption of cesium by exited barley roots, Plant Physiol Vol.55, p.650 1960.

- 3 7) Nishita,H. et al. : Influence of K and Cs on the release of Cs-137 from three soils, Soil Sci., Vol.89, p.167 1960.
- 3 8) Tensho,K., K.Yeh and S.Mitsui : The uptake of strontium and cesium by plants from soil with special reference to the unusual cesium uptake by lowland rice and its mechanism , Soil and Plant Food, Vol.6, p.176 1961.
- 3 9) Tamura,T. and D.G.Jacobs : Structural implications in cesium sorption, Health Phys. Vol.2, p.391 1960.
- 4 0) Alexander,L.T., et al. : Strontium-90 on the earth's surface, TID-6567, U.S. AEC 1961.
- 4 1) 金森陽子 : 気圏・水圏におけるカルシウム・ストロンチウム特にストロンチウムの分布と循環、名古屋大学学位論文、1962.
- 4 2) 小平 潔 : 雨水・土壌系におけるカルシウムとストロンチウムの行動の研究、農業技術研究所報告B、第15号、1965.
- 4 3) 井上頼輝 : 放射性廃棄物の地中処分に關する基礎的研究、京都大学学位論文、1970.
- 4 4) 檜山義夫 : 放射線影響の研究、東京大学出版会、p.72、1971.
- 4 5) 長島弘三、富田 功 : 分析化学、裳華房、p.67、1969.
- 4 6) Halaszovich,S. M.Laser and D.Thiele : FIPS - A process for the solidification of fission product solutions using a drum drier, IAEA-SM-207/19, p.317 1976.
- 4 7) I A E A : Regulations for the safe transport of radioactive materials, Safety Series No.6, IAEA/WHO, 1973.
- 4 8) 福井正美 : 飽和土壌水中における放射性核種の非線形吸着モデルに關する研究、保健物理、Vol.16、p.111 1981.

第6章 野外帯水層内における地下水流動と放射性物質による地下水汚染評価に関する研究

6.1 概説

放射性廃棄物の地層処分もしくは不測の事態により放射性物質が環境中に漏洩し、土壌汚染に基づく人体への被曝線量を評価するに際しては、地下水の流動に関する実態を把握することが必要となる。地下水の流動が地表水や降雨と関連した自然の水循環の一部として解析されるべきであることは明らかであるが、水利用による人為的な循環の乱れに加えて、流域における鉛直浸透、伏流水などの定量が困難であることから、水流動全体のシミュレーションの精度は必ずしも高くはない。従来、地下水流動の研究には水理・地質学的方法(揚水試験、電気探査など)と水収支を目的とした水文学的方法により行われている。1960年代からは地下水中の自然放射性核種(^{14}C や ^3H)および第2章に述べたような人工放射性トレーサーを用いて地下水の流れを直接測定する手法により幾つかの新しい知見が得られた。したがって、地下水位観測や揚水試験に加えてアクティブパルストレーサーなどによる放射能測定技術を利用した研究も有意義であると考えられる。

以上のような観点から本章では始めに地下水とその流動に関する調査・研究を行い、その対象とする地域での放射性物質による地下水汚染を想定し、安全性の評価を行う。すなわち、6.2では地下水中に溶存する自然放射性核種である ^{222}Rn を指標として、その濃度および地下水位の変動さらに地層の勾配などから地下水流動を検討し、6.3ではアクティブパルス法を含むトレーサー試験により直接地下水の流れを追跡した。第4章では土壌中での放射性核種の挙動を実験的に検討してあるがままの状態を把握するとともに、第5章では吸着モデルに関する理論的な検討を加えた。これは比較的狭い範囲での汚染の状況を精密に予測する際に適用され得るが、より広範囲の地下水汚染を迅速に把握するためには、用いるパラメータの精度も考慮すれば安全側の仮定に基づいたパラメータを選定することにより、簡便なモデルを使用できる可能性もある。そこで6.4ではこのような観点から6.3までに得られた地下水流動調査結果に基づいて、この調査地に類似した水理・地質条件を想定した場での汚染評価を試行する。

6.2 地下水中自然放射能の測定による水文現象の検討

6.2.1 緒言

天然には第1章に概観したように宇宙線との核反応により生成される ^3H や ^{14}C および地球の生成過程で生じた長半減期の ^{40}K さらにウランやトリウム系列核種などが存在する。このうち宇宙線強度が大きく変化していないことから、これにより生成されて地球環境に存在する核種の半減期から水循環の経時性を明らかにすることが可能となる。そして ^3H は深層地下水の解明¹⁾に用いられ、 ^{14}C が地球化学的研究の有効な手段として用いられていることは周知のとおりである。しかしながら、 ^3H は原子力平和利用および1950年代から開始された水爆実験により環境中の濃度が高められ、datingが不可能な状態となっている。他方、 ^3H と同様に土壌との反応が極めて弱い不活性の放射

性核種がウランやトリウム系列には幾つか存在する。そして、適当な半減期を有するこれらの核種も ^3H と同じように環境中での理想的なトレーサ-と考えられている²⁾³⁾。とくに ^{226}Ra から α 崩壊により生成する ^{222}Rn については古くから石油探査、地質学的調査^{4)~6)}などの一環として研究が進められ、最近では地震予知に関連してその測定が行われている^{7)~9)}。 ^{222}Rn や ^{220}Rn の親元素であるラジウム、トリウムおよびウランなどの起源はマントルから噴出岩として地表に現れたものが風化され、土壌の生成および地層の輪廻とともに分布しているものである。したがって、河川に流出されたものが海洋に流入し、海底にも堆積する。ウランは陸水中では $\text{U}_2\text{O}(\text{CO}_3)^{-2}$ および $\text{UO}_2(\text{CO}_3)^{-4}$ などの陰イオンとして存在するため、ほぼ100%が海洋へ流出する¹⁰⁾とされている。

^3H よりも半減期の短い ^{222}Rn を地下水流動の研究に利用することは1964年にHoltzman¹¹⁾およびKraner¹²⁾により指摘されているが、簡便で検出限界の低い放射能測定法が開発されていなかったことから関連した研究は少なかった。そこで6.2では野口らにより開発された ^{222}Rn 測定法を用い、とくに浅層地下水を対象として接触する地質に関連すると考えられる水中濃度測定およびその経時変化から雨水の地下水への浸透などを検討した。

6.2.2 地下水中自然放射能調査地域の地形および地質の概要

6.2.2.1 泉南地域における大阪層群地層

大阪府泉南地域は西南日本を島弧に平行して分離する中央構造線の北側すなわち内帯に位置する。内帯の地質構造の特徴は花崗岩の多いことである。外帯ではこの岩石がほとんどみられていない。

内帯でも大阪府、奈良県および三重県におよぶ花崗岩地帯は領家地帯¹⁴⁾と呼ばれており、古生層に花崗岩マグマが浸入したものである。この地質は領家変成岩、片状花崗岩などから形成されている。Fig.6-1¹⁵⁾にはこの地域における地質図を掲げる。これによれば大阪湾から和泉山系の間は沖積層、洪積層および大阪層群により被覆されている。沖積層は高度が最も低いが地層の上部に位置し、この層厚は10~30m程度である。沖積層とともに第4紀に形成された洪積層は厚さ数10mであり、地上では段丘を形成している。第3紀後半の鮮新統から第4紀前半の洪積統に形成された大阪層群はこの洪積層により被われている。大阪層群は茨木累層および千里山累層と同じ層である

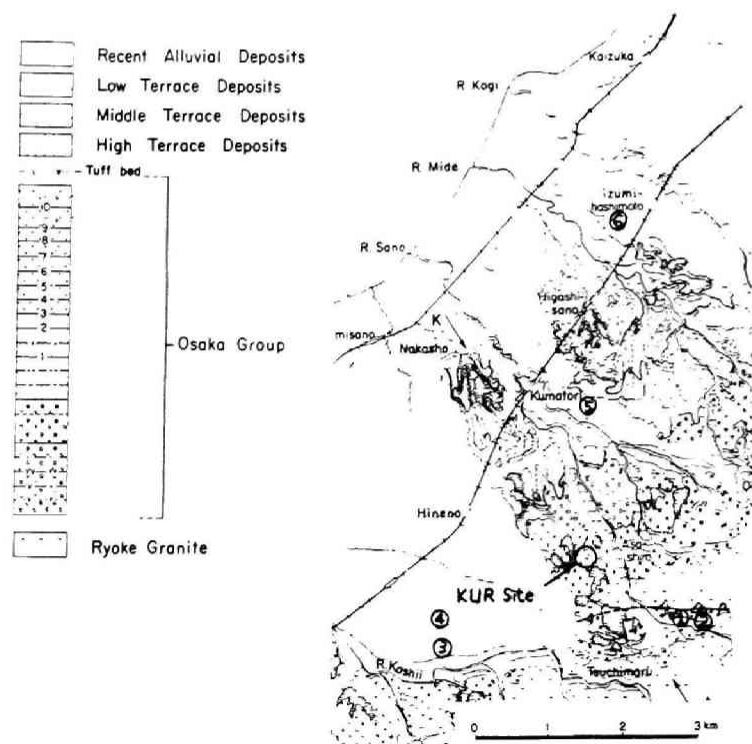


Fig. 6-1 Geological map of Sennan area, where circles denote the locations of well surveyed.

ことが貝、有孔虫および珪藻類などの化石から明らかにされている¹⁶⁾。大阪層群は10枚の海成粘土および17枚の凝灰岩(火山岩)層から構成され、この層は領家花崗岩類、泉南酸性火成岩類および和泉層群を不整合に被っている。

6. 2. 2. 2 原子炉建家予定地周辺の概況

Fig. 6-1 に示された大阪層群に位置する京都大学原子炉実験所(以下、KURと記す)では原子炉を増設する目的で敷地南西端の Fig. 6-2 に掲げた地域にボーリングを主体とした地盤調査¹⁷⁾を実施した。その地点を図上にNo.1~10として示す。No.1~7は当初 No.3を炉心に予定して試掘したものであり、その後No.5に変更したため追加試掘したものがNo.8~10である。この地域ではこれら10地点の地下水中放射能濃度および水位変動を調査したので、以下に地形の特徴を略述する。

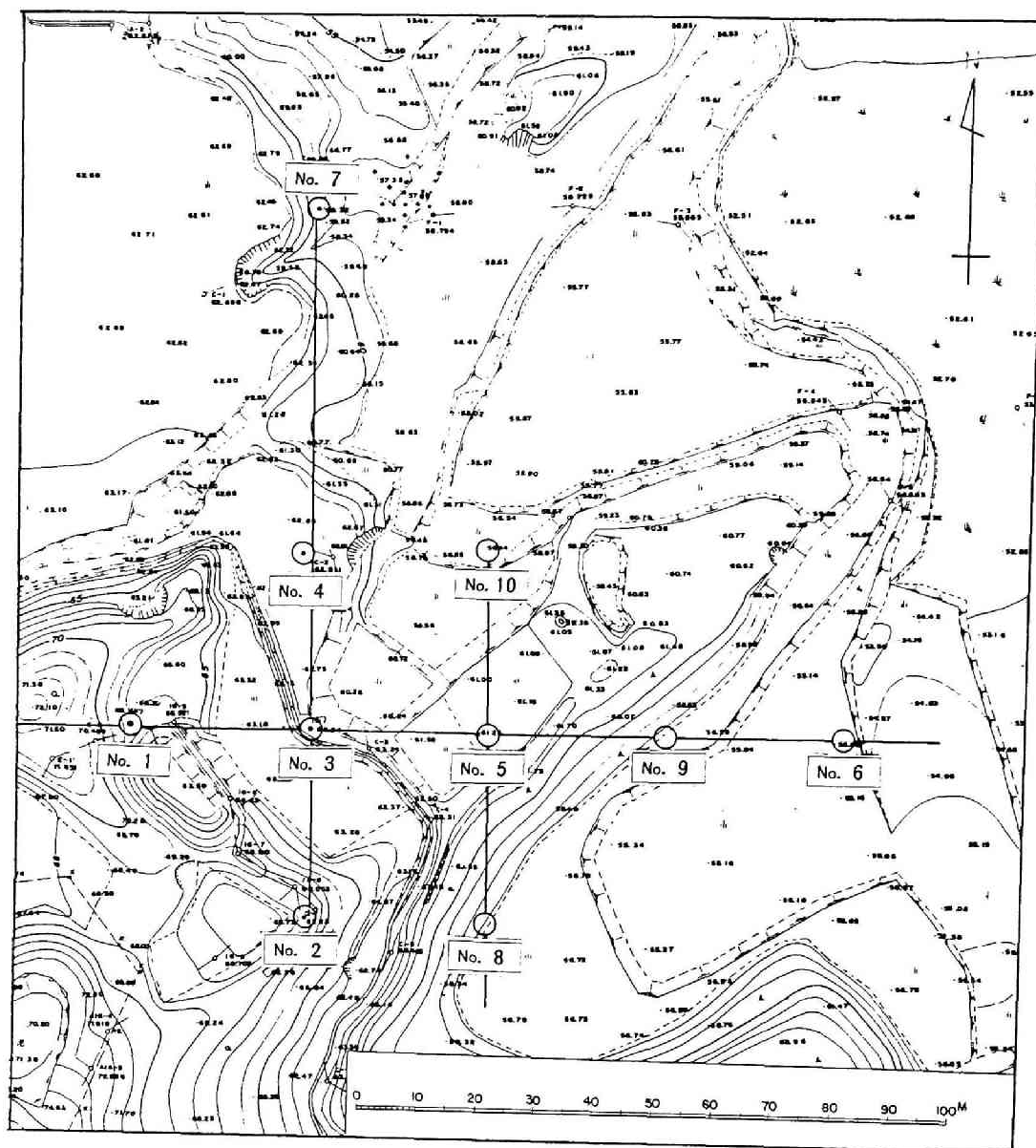


Fig. 6-2 Topographic map around the surveying area of groundwater in KUR.

- No.1 地点：農業用水路を裾野とする平地から約10m程の丘陵地の中腹に位置している。東に傾斜した斜面で、地表面には雨水の流路が小さい凹状となっている。海拔は約67.2m。
- No.2 地点：東側には農業用水路に向う急斜面、西側には1000m²程の濁れた池があり、その鞍点近くに掘削されている。海拔は67.2m。
- No.3 地点：No.1、2が位置する丘陵地の裾野にあり、この約0.5mには2つの灌漑用水池を結ぶ農業用水路(約0.5×.05m断面)が敷設されている。海拔は約63.0m。
- No.4 地点：上述した用水路から西側に約10m離れた平坦地に位置している。海拔は約62.8m。
- No.5 地点：原子炉建家予定地の中心であり、丘陵地の東側段丘のほぼ中央付近に位置する。海拔は約61.3m。

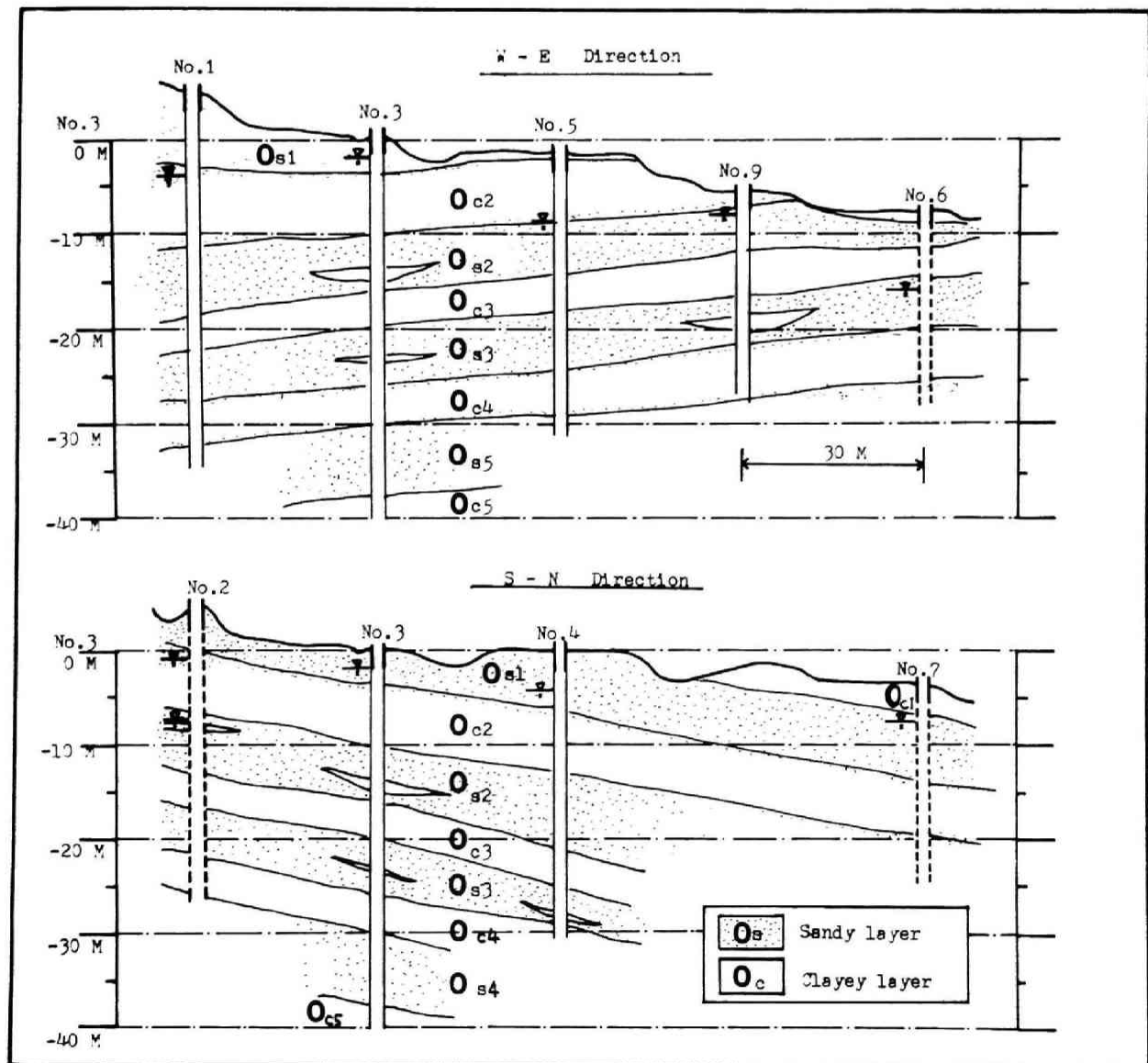


Fig. 6-3 The imaged cross section map of stratigraphy in S-N and W-E direction.

No.6 地点：10地点のうち最も低い海拔地点(約55.1m)にあり、No.5が位置する段丘の南東裾野の平低地にある。

No.7 地点：No.3地点から北へ90mの位置にあり、東へ傾斜する段丘の中腹に掘削されている。海拔は約59.3m。

No.8 地点：No.9、10と共にNo.5の段丘裾野にある。海拔は約58.0m。

No.9 地点：No.5段丘裾野の東側にあり、海拔は57.0m。

No.10地点：No.5段丘裾野の北側にあり、海拔は56.5m。

以上には地表面の地形を略述したが、ボーリング試験による地質調査から想定した地層の南北および東西方向の断面図を Fig. 6-3 に掲げる。これによれば、30~40mの地層において、数mごと粘土層($O_{c1} \sim O_{c5}$)と砂層($O_{s1} \sim O_{s4}$)が互層を成しており、その地層の傾斜は北へ 7° および西へ 3° 程度であることが明らかになった。この場合、地表近くの地下水は通常、自由水面を有するが、粘土層に挟まれている砂層の地下水でも、それが被圧されていないことが判っている。次項ではこのような地形および地層におけるボーリング孔内地下水位について 測定、検討した結果を述べる。

6.2.3 原子炉予定地周辺の地下水位変動

6.2.3.1 地下水位測定装置および方法

地盤面から地下水面までの距離(以下、地下水位と記す)を測定するのに種々の方法があるが、ここでは長さ20mの電極(真鍮製)付きコードおよびテスターを使用した。測定頻度は3~7日に1回、1976年4月から1977年3月まで1年間、第1期のボーリング掘削工事(1976年2月に終了)のNo.1~7地点について測定した。

6.2.3.2 地下水位測定結果および考察

Fig. 6-4 には上述した期間の地下水位と共に日降雨量を対応させた結果を掲げる。この図において地下水位はNo.3地点地盤高の地下20mを仮想基準面として統一した高さで示されている。また、図の左端には各地点の相対的地盤高をも記載して地下水位の変動を明らかにした。以下には各地点の水位変動の特徴を述べる。

No.1 地点：地下水位は6.5~10mであり、その年間変動幅は約3.5m程度である。仮想基準面から地下水面までの距離(以下、地下水頭と記す)は 雨期(4~6月)に高くなり、3ヶ月ほどで約3m増加している。夏期(7~8月)には蒸発量が多いために約1m低下しているが、9月上旬には台風による集中豪雨(155mm/日)を含む約300mmの月降雨量のため水頭が約1m強、高くなっている。10月に降雨はほとんど無く、再び1mほど低下しているが、1977年2月まで 乾燥期であることと相まって、全般的にこの傾向が続いている。そして3月の降雨により再度回復している。

No.2 地点：全測定地点のうち、水位変動が最も顕著に現れた所である。年間の地下水位は3.5~13.5mであり、その変動幅は10mと大きい。また、No.1のように季節的な変動を示さない。そしてこの変動がもっと短期の降雨現象と鋭く対応していることが判る。この地点のボーリング孔にはNo.6およびNo.7地点と同様に20mの塩化ビニル管が挿入しており、この5m以深には11.2%でストレーナーが施されている。この地点の水位変動の特異性は地形および地質の特殊性に基づくものと考えられる。すなわち、この地点は6.2.2.2で述べたように鞍

点に位置しているので地表近くの孔側壁から雨水が流入することは考えられないが、その西側山腹にある約1000m²の凹地(渴池)が集水する降雨は表面水として流出することはなく、蒸発量を除いてすべて地中に浸透する。

No.3 地点：地下水位が1.5~2mと最も浅く、その変動幅がNo.5地点と同様に少ないところである。No.2、6および7以外には深さ1.5~2mの塩化ビニール製管が地表近傍での管の閉塞を防止するために挿入されている。しかしながら用水路からの浸透水のためか 水位観測後数ヶ月後に管が閉塞し、夏期における水位低下時の観測が不可能となった。

No.4 地点：地下水位は3~4mである。水位の季節的変動および降雨により影響の少ないことが認められる。

No.5 地点：地下水位は7~7.5mであり、年間の変動は約0.5mと少ない。地下水位はNo.1と同程度であるがこの変動幅は小さい。この原因はFig. 6-3 から明らかなようにNo.5の上部には粘性土が堆積しているため気象因子の影響が少ないものと考えられる。

No.6 地点：地下水位は6~8mであり。乾期になり水位が深くなると水面は粘土層から粗砂を含む砂層に接する。水位変動のパターンはNo.1およびNo.4に類似している。

No.7 地点：地下水位は4~5mである。その水位降下は4月下旬から5月中旬にかけて生じており、その後は季節的変動および降雨による影響ともにほとんど現れていない。水位降下はこの期間に行った揚水試験のためであるが、その水位回復は遅い。

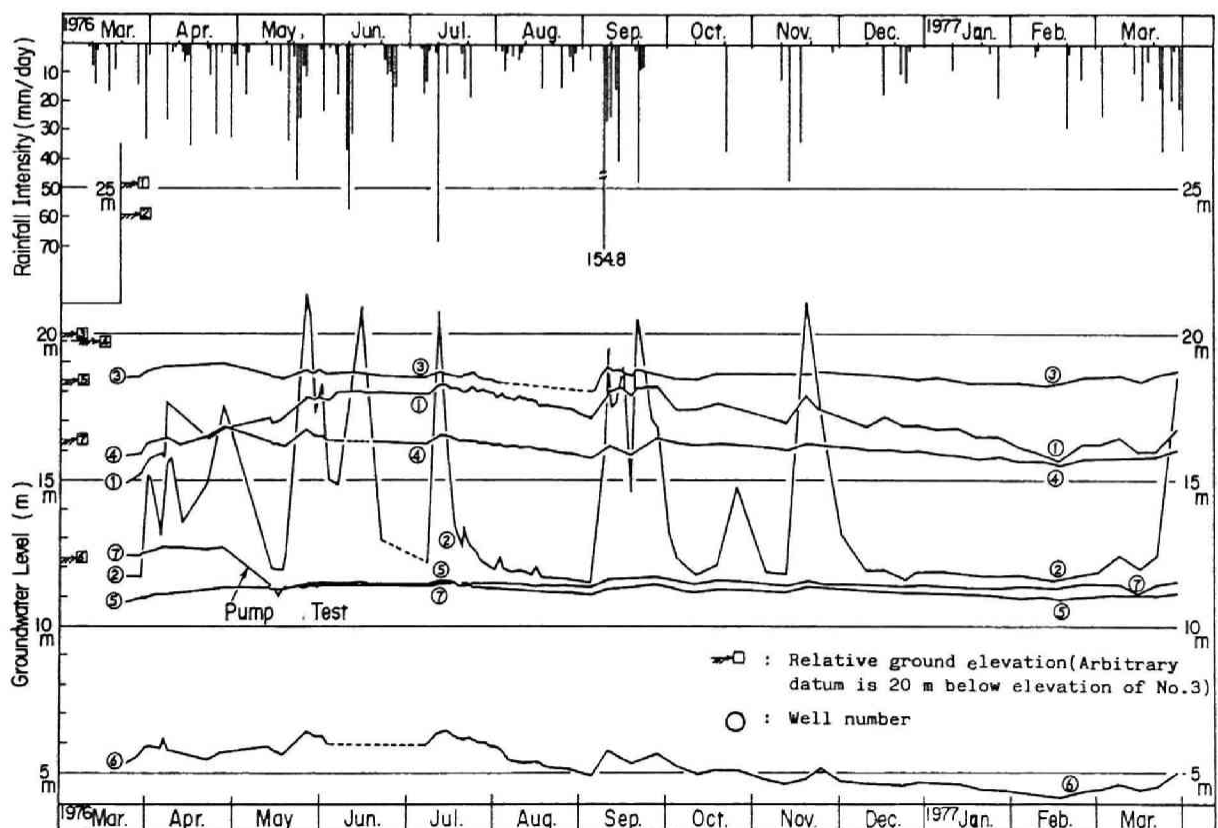


Fig. 6-4 The relationship between the rainfall intensity and the groundwater level in the aquifer.

Fig. 6-3 の地層想定断面図には地下水流水構造の基礎となる各地点の代表的な水位を示したが、これらの水面を結ぶ勾配は同一方向ではない。そして各水面がほぼ砂層に現れている特徴があるので粘土層を不透水層と考え、同一砂層ごとの水面を結べばこの勾配が粘土層を不透水層とする同一方向であることが判る。例えば東西方向では O_{s1} 層で No.3→No.1、 O_{s2} 層では No.9→No.5 方向となり、南北方向では O_{s1} 層で No.3→No.4→No.7 方向のように地層と水面勾配が一致している。したがって、これら帯水層砂層の地下水は大きく混合されることなく動水勾配に従って北北西方向に流動しているものと考えられる。これらのことから当該地域の雨水は地形に沿って北東方向に表面水として流出するもの、蒸発するものおよび浸透して地下水となり流動するものに分類される。そして年間の水位を1976年と1977年の3月について比べてみると Fig. 6-4 では特異地点No.2を除き大差はなく、水文学的にみて降雨、蒸発および浸透などの現象は全体として量的な調和がとれていることが判明した。したがって、この地域の北北東約500mの地点において約1000m³/日の深層地下水を揚水しているが、その影響は浅層地下水に対して無視できることも明らかにされた。

6. 2. 4 地下水中²²²Rn濃度とその変動

6. 2. 4. 1 ²²²Rn濃度測定用試料水

試料水の放射能測定は主として前述した地盤調査用ボーリング孔No.1～7の地下水について1976年10月～1977年3月の6ヶ月間にほぼ7日間隔で行ったが、これ以外にも追加試掘されたNo.8～10の孔内地下水、浅層地下水(No.N)地点、深層地下水(上水用として地下100m以深から揚水されているもので地上近くから採取したもの)およびその実験室での配水、さらにFig. 6-1 に示した所外の沖、洪積層に位置する社寺内の井戸水などについて測定した。これらの地下水以外に雨水、ため池(弘法池および坊主池)などの地表水についても一部測定した。

6. 2. 4. 2 試料水の採取方法および前処理

²²²Rnはガス状で水中に溶存しているため、採水時の機械的な攪拌により空気中に揮散することが考えられる。特に、ボーリング孔内の地下水を採取する場合、孔の内径が10 cm であることから既製の採水器(蓋付き)では250 cm³容器が使用可能な最大のものである。したがって、測定精度を向上させるために内径5 cmの亚克力製管により1 ℓ容量の採水器を作成して使用した。採水時には気泡が1 ℓ用ポリエチレン製容器に混ざり込まないように静かに取扱い満水状態とした後、密封状として外気との接触を防止した。水質の濁りは後述するトルエンによる²²²Rnの抽出を行う場合、誤差の原因となる。そこで試料水のろ過もしくは沈澱などにより水質を浄化する必要がある。そこで浄化方法を検討した結果、ミリポアフィルターによるろ過では短時間(1日以内)にこの操作が終了せず、試料水が外気と接触することによる誤差がおおきいこと、砂ろ過では通水中に濃度変化が生じることなどの理由で不適であることが判明した。そして密封状態で満水の容器を静置させ、不純物を沈澱させる方法が最も単純で誤差の少ない前処理法であることが明らかにされたので、採水後2～4日間静置してから溶媒抽出を行った。

6. 2. 4. 3 水中²²²Rn濃度の測定法

1) トルエンによる²²²Rnの抽出法および装置

一般に不活性ガスは水よりも無極性の有機溶媒に分配されやすい。この性質を利用してトルエン抽出による²²²Rnの測定法が開発されている。本研究でもそれと類似した方法により²²²Rnを抽出した。この実験装置をFig. 6-5 に掲げた。以下にはここで行った実験手順を示す。

- (i) PPO 4 g、POPOP 0.1gをトルエン 1 ℓ 中に溶解させたシンチレータ-30cm³を 1 ℓ 用分液ロートに注ぐ。
- (ii) 静置しておいた試料水の上澄液 1 ℓ を サイフォン方式により分液ロートの下部から静かに移送する。このとき²²²Rnの希散はトルエンにより防止される。
- (iii) 密封したロート内で試料水およびシンチレータ-を約 5 分間混合し、 そのご約30分間静置して水とトルエンとの分離を促す。
- (iv) 分液ロート内下部に分離された試料水を排除した後、シンチレータ-を静かにろ紙付きロート上に移す。
- (v) ろ紙上に分離した清澄なシンチレータ-を20 cm³採取し、液体シンチレーションカウンタ-により測定する。

トルエンによる抽出操作において試料水の水質が濁りや有機物を含んでいる場合はそれらを核とした泡が多くなり、測定に必要な量のシンチレータ-が水から分離しない。また水道水のように水質の良い試料でもエマルジョン化した気泡がシンチレータ-中に分散し、測定に際して誤差の原因となる。そこで上述した(iv)の操作を行えば、これらの泡がろ紙に吸着され、透明なシンチレータ-が採取できる。泡が多く、20 cm³のトルエンを採取できない場合は10 cm³を採取してその計数率を補正したが、約5分間ほどろ紙上の泡を機械的に攪拌して採取したシンチレータ-濃度は、攪拌しない場合に比べて約40 %であり、揮散が認められた。これらのことから静置法による水質の浄化は不可欠の操作であると考えられる。

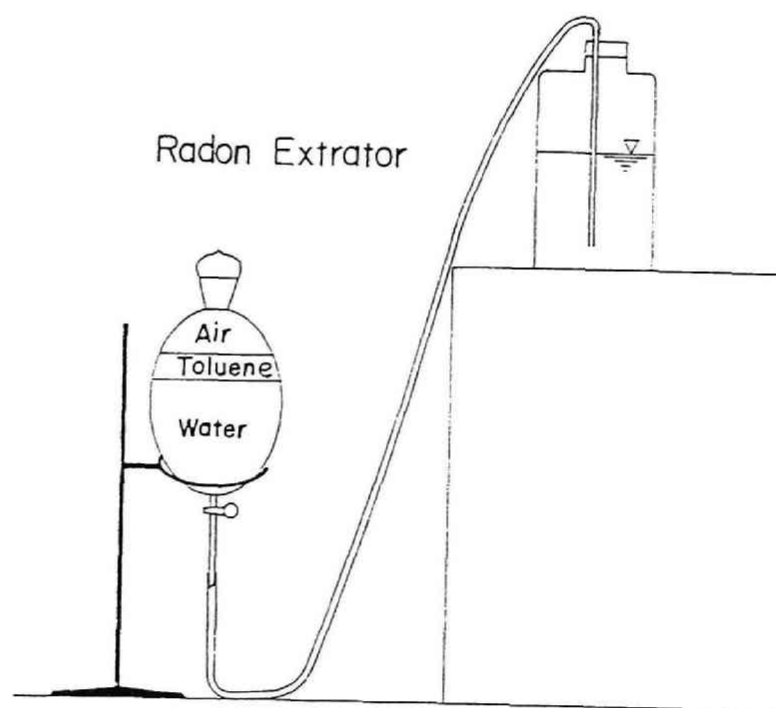


Fig. 6-5 The radon extraction setup.

2) ²²²Rnの定量法

前述した手順により採取したトルエン中の²²²Rn濃度は次式¹⁸⁾により求められる。

$$C_o = \left(\frac{1}{D_t} \frac{V_a}{V_w} + \frac{V_t}{V_w} + \frac{D_w}{D_t} \right) C_t \quad (6-1)$$

ここで C_0 : 採水した試料水中の ^{222}Rn 濃度 ($10^{-10}\text{Ci}/\ell$)
 C_t : シンチレータ中の ^{222}Rn 濃度 ($10^{-10}\text{Ci}/\ell$)
 D_t : 空気に対するトルエンへの ^{222}Rn の分配係数(—)
 D_w : 空気に対する水への ^{222}Rn の分配係数(—)
 V_d : 分液ロート内空气体積 (cm^3)
 V_t : 分液ロート内トルエン容積 (cm^3)
 V_w : 分液ロート内試料水容積 (cm^3)

本実験系では V_d : 215 cm^3 、 V_w : 1000 cm^3 、 V_t : 30 cm^3 である。また C_t は次式で求められる。

$$C_t = \frac{N_c \times \exp(\lambda_r t)}{1.11 \times 10^3 \times V_{vt}} \quad (6-2)$$

ここで V_{vt} : 測定用バイアル内のシンチレータ容積 (ℓ)
 λ_r : ^{222}Rn の崩壊定数 ($1/\text{hr}$)
 t : 採水から測定までの経過時間 (hr)
 N_c : 絶対測定法により得られた計数率 (cpm)

N_c は ^{222}Rn 以後4代目までの娘核種の半減期が短いことから 平衡後の ^{222}Rn の1崩壊あたりにつき放出される3本の α 線(^{222}Rn 、 ^{218}Po および ^{214}Po)と2本の β 線(^{214}Pb および ^{214}Bi)をほぼ100%の効率で測定できる液体シンチレーションカウンタにより絶対測定法¹³⁾に従って求めることができる。これは積分計数法と称されている。この方法により測定した50分間の自然計数率は55 cpm であり、検出限界を3 σ とすれば本実験系での水中 ^{222}Rn 濃度の検出下限は1.2 pCi/ ℓ となる。

6. 2. 5 測定結果および考察

6. 2. 5. 1 試料水中における放射性核種の同定および測定誤差の検討

地下水中にはウラン系列の ^{222}Rn 以外にトリウム系列の ^{220}Rn が溶存していることも考えられ、前述した溶媒抽出後のトルエン中には ^{222}Rn 以外の不活性な放射性核種の混入が想定される。試料水中に ^{222}Rn のみが存在するときは約4時間で前述した娘核種との平衡状態が達成される。そこで、No.1、2、3、6および7地点の地下水を溶媒抽出してそれらの減衰曲線を求めた。その結果を Fig. 6-6 に掲げる。

Table 6-1 The change of ^{222}Rn concentration according to the elapsed time from the extraction of sample water to the measurement.

Elapsed time(hr)	Sampled position				
	No.1	No.2	No.4	No.6	No.7
72	224	68	281	137	281
120	215	66	280	138	263
230	208	62	269	127	256

Sampling date , Feb.12, 1977

Unit(pCi/l)

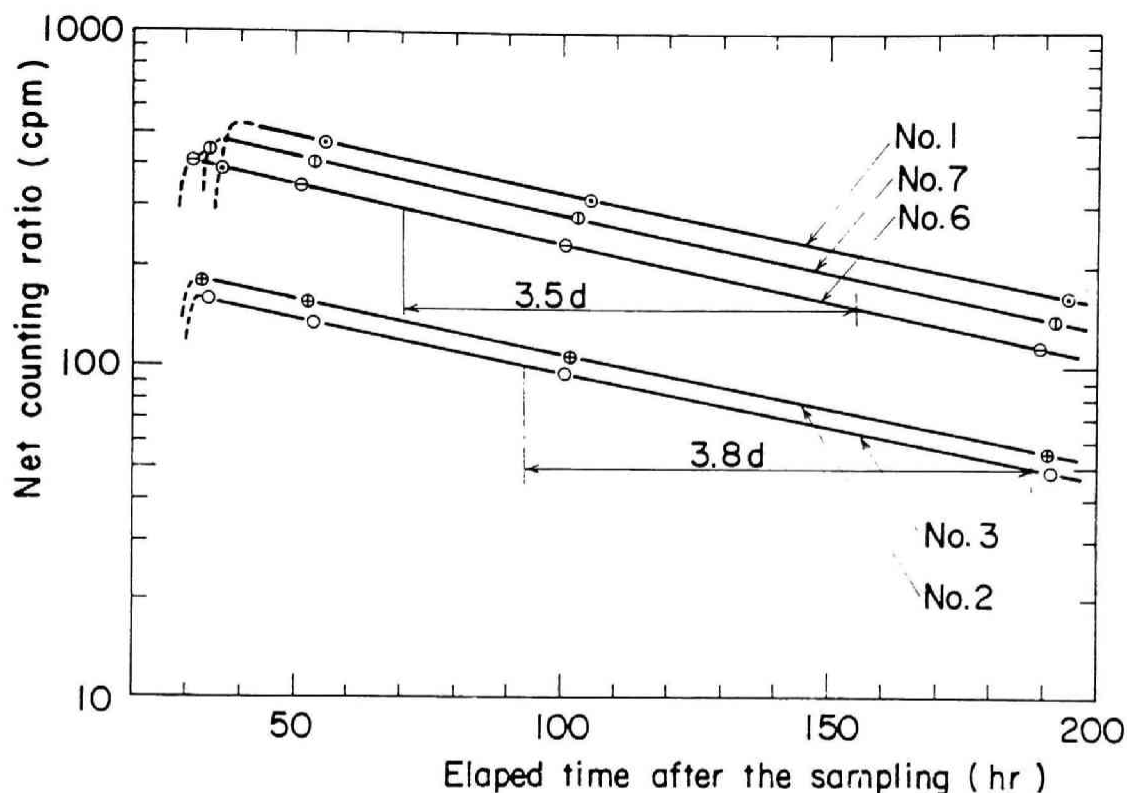


Fig. 6-6 The decay scheme of radionuclides extracted in the toluene.

Fig. 6-6によればどの場合も数時間後に平衡状態が達成され、その値は ^{222}Rn の半減期に近い3.5~3.8日で減衰している結果が得られ、トルエン中に抽出される放射性核種が ^{222}Rn であることが確認された。

Table 6-1 にはNo.1、2、4、6および7の5試料を採水し、2日間静置した後抽出し、採水から測定までを ^{222}Rn として減衰補正した地下水濃度を示す。これによれば抽出からの経過時間が長いほど若干濃度が低く算定されている。これは測定用バイアルから ^{222}Rn が揮散するためと考えられる。抽出後8日に測定した濃度は1日後の試料のほぼ90%であり、1日と4日後の試料については有意差はない。これらのことから抽出後5時間以降および数日以内に測定すれば大きな誤差のないことが判明した。

Table 6-2 The change of ^{222}Rn concentration according to the elapsed time from the settling of sample water to the extraction.

Elapsed time(hr)	0	2	4	6	8	24	48
Concentration(pCi/l)	233	311	307	307	311	303	278

Relative std. dev. , 0.098

Table 6-2 には試料水の採水から抽出までの静置期間をパラメータとしてNo.7地点の濃度を測定した結果を掲げる。これによれば静置時間が長い試料の濃度が ^{222}Rn の揮散により低くなる傾向は認められていない。そして同一試料水の測定値の標準偏差は9.8%であった。以上のことから液体シンチレーションカウンターの計数誤差、採水操作および抽出操作などを含めても ^{222}Rn 濃度は20%程度の誤差内で測定されているものと考えられる。

6.2.5.2 環境試料水中の ^{222}Rn 濃度

1) 沖、洪積層に位置する社寺井戸水中 ^{222}Rn 濃度

KURから数km離れた沖、洪積層に位置するFig. 6-1 に示した6地点の社寺(①円覚寺、②成合寺、③正楽寺、④浄雲寺、⑤芳元寺、⑥南近義神社)における井戸水を採取して測定した結果¹⁹⁾をTable 6-3 に掲げる。これによれば、地下水位が1.5~3mであり、水中から空气中へ揮散していることを考慮すれば数100pCi/lの濃度は以下に述べる地表水に比べれば高いが、地質との関連性は認められない。井戸水が直接には土壌と接触していないことから揚水条件などにより濃度が変化することも考えられるが、このような検討は今後の保健物理学的な研究課題として残した。

Table 6-3 The ^{222}Rn concentration in the groundwater of the alluvial and the terrace deposit.

Sampling place	Geological structure	Direction	Distance	Concentration
Enkakudo (Nariai)	Recent alluvial deposits	ESE	1.8(km)	165 (pCi/l)
Jhogoji (Nariai)	"	"	2.1	280
Shorakuji (Uenogo)	Low terrace deposits	SW	2.5	274
Johunji (Noguchi)	"	WSW	2.1	179
Hohganji (Konya)	"	N	2.0	334
Minamikaneyoshi (Kaizuka ohji)	Middle terrace deposits	N	4.8	39

2) 雨水、積雪および池水中 ^{222}Rn 濃度

雨水はKURにある温室のガラス屋根に集水管を設けて採水した。Table 6-4 に示す結果によれば、 ^{222}Rn 濃度は高々数pCi/l~10pCi/l程度であり前述した井戸水に比べれば1桁以上低い。

1977年2月20日、積雪を採取して測定したが自然計数率との有意差はなかった。これは雪への塵埃の取込みが少ないこと、積雪および融解中の揮散などによるものと考えられる。

KUR敷地南端(弘法池)および西端(坊主池)の貯水池には養殖魚用に鶏ふんを投餌していることから有機物が多く、溶媒抽出時にトルエンが少し淡黄色に変化した。そしてどちらも検出下限濃度以下であった。

Table 6-4 The ^{222}Rn concentration in the rain water.

Sampling date	Oct.14, 1976	Nov.18, 1976	Feb.3,1977
Concentration (pCi/l)	10.4	9.1	4.6

3) 深層地下水および水道水中における ^{222}Rn

KUR敷地北東端に位置する今池の近傍に掘削された実験所用水および家庭用水のための2本の揚水井(No.D-1:産業廃棄物置場横、No.D-2:浄水場内)にはそれぞれ次の深さにストレーナーが設けられている。

No.D-1 95~104、113~119、149~155、167~176、230~236(m)

No.D-2 103~112、151~160、172~184、199~200(m)

これらの井戸は1週間ごとに交互に昼間のみ揚水されている。この地下水採取条件はNo.D-1の場合、揚水していない週の金曜日のポンプ作動開始後10分間に5分間隔で3試料を採水した。No.D-2については揚水する週の火曜日にポンプ作動後3時間経過してから連続に3試料、ついで同じ週の金曜日揚水開始の10分後に5分間隔で3試料を採取した。これらの結果をTable 6-5に掲げる。これによればどの試料についても一連の測定値の濃度変動は小さい。そしてNo.D-1、D-2ともに揚水を長く休止して水位が回復され、ストレーナーの上部から取水されている地下水の ^{222}Rn 濃度は310~410pCi/lであり、これは6.2.5.2、1)に述べた井戸水のうち最も高い濃度(334pCi/l)と同程度である。また、No.D-2のように長く揚水した場合の地下水濃度は約400pCi/lと高い。このような深層地下水を連続的に測定し、その影響圏における濃度変化のパターンを検討しておけば、近年ソ連⁷⁾や中国⁹⁾で行われている地震予知に関する前兆現象の解明に有益であると考えられる。

Table 6-5 The ^{222}Rn concentration in the deep well water at KUR site.

Sampling position	No.D-1(Waste disp. site)	No.D-2(Water cleaning facility site)	
Sampling date	Nov.12,1976 14:25-14:40	Nov.9,1976 15:00-15:01	Nov.12,1976 14:00-14:15
Concentration (pCi/l)	343	333	377
	351	329	377
	356	313	407
Mean	350	325	387

上述した深層地下水は所内の浄水場を経て配水されているが、化学実験室で採水したこの地下水(水道水)の濃度をTable 6-6に掲げる。これは揚水直後の約1/5に低下しているが、その原因は配水中の滞留による減衰と上水処理中の揮散によるものと考えられる。この水道水を80℃で約1時間加温すれば約30pCi/lに、1時間煮沸して冷却後に測定すれば1.6pCi/lに低下した。このことは内部被曝線量評価上重要な意味をもつ。

Table 6-6 The ^{222}Rn concentration in the tap water supplied from the deep well.

Sampling date	1976			1977						
	Nov.15	Dec.20	Dec.27	Jun.5	Jun.13	Jun.19	Feb.9	Feb.14	Feb.25	Mar.1
Concentration(pCi/l)	81	46	59	77	87	78	77	49	73	75

6. 2. 5. 3 浅層地下水中 ^{222}Rn 濃度の分布と変動

6. 2. 5. 2 で述べたように、雨水や池水など大気と直接的に接触している環境水中の ^{222}Rn 濃度はその供給源である土壤に接している地下水に比べれば1桁以上低いことから、地下水と地表水の混合および地層の状況に関する知見を得る目的で 前述したボーリング孔内の地下水中 ^{222}Rn 濃度を測定した。1976年10月からほぼ1回/週の頻度で6ヶ月間継続して採水し、濃度測定を行った。その結果²⁰⁾を6地点(No.1、2、4、5、6、7)についてFig. 6-7 に掲げる。これによればNo.1、4、7地点の濃度がほぼ210~270 pCi/ℓで最も高い。No.5は約150pCi/ℓと濃度変動が小さく、これは前述した地下水位の変動が少ないことと対応して地下水流動が定常であることを立証する現象の1つである。これに対してNo.2の濃度は20~130pCi/ℓと変動が最も大きい、Fig. 6-4 の地下水位のように降雨との対応は顕著ではない。これは以下のような現象が地中の3相で複雑に重なりあっているためと考えられる。

- i) 雨水による地下水中 ^{222}Rn 濃度の希釈
- ii) 雨水の地下浸透による不飽和土壤水の地下水面への浸入
- iii) 浸透雨水による間隙中 ^{222}Rn の捕捉ならびに空隙閉塞による揮散率の減少
- iv) 地下水面の変動による地質の変化
- v) 地下水の流動による変化

これらの現象が土壤水分の乾燥状態、降雨強度とその間隔などとも複雑に関連していることも濃度と降雨が単純には対応しない原因である。

Fig. 6-7 は経時的な濃度変化の結果であるが No.1~10を1977年3月に3回測定して空間的な分布を検討した結果をTable 6-7 に示す。これによれば、 O_{s1} 層に地下水位があるNo.1、4、7地点が 195 ± 20 pCi/ℓ、 O_{s2} 層にあるNo.5、8、9、10地点が 130 ± 26 pCi/ℓ、および O_{s3} 層にあるNo.6では 85 ± 13 pCi/ℓ程度となっている。従ってこの結果から地層ごとに類似した ^{222}Rn 濃度が得られていることが判る。これらの地点以外でとくに濃度の低いNo.2およびNo.3地点については前者が降雨による希釈が主な原因であり、後者についてはその横を通過する農業用水路からの漏水による希釈および地下水位が浅いことから ^{222}Rn の大気中への揮散が大きいことなどが考えられる。また、Fig. 6-7 ではNo.6地点の濃度が徐々に低下している。この原因は地下水面の接する地層が細砂から礫まじり粗砂へと変化していることから、土粒子からの反跳による水中への移行が表面積の関係から少なくなるためと考えられる。

Table 6-7 The ^{222}Rn concentration at ten points in the layered strata.

Sampling date (1977)	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10
	(Sampling positions)									
Mar. 9	216	47	39	187	159	98	195	135	98	100
Mar.16	214	57	46	212	160	78	200	127	104	163
Mar.23	203	70	83	207	156	77	178	155	104	144

Unit: pCi/l

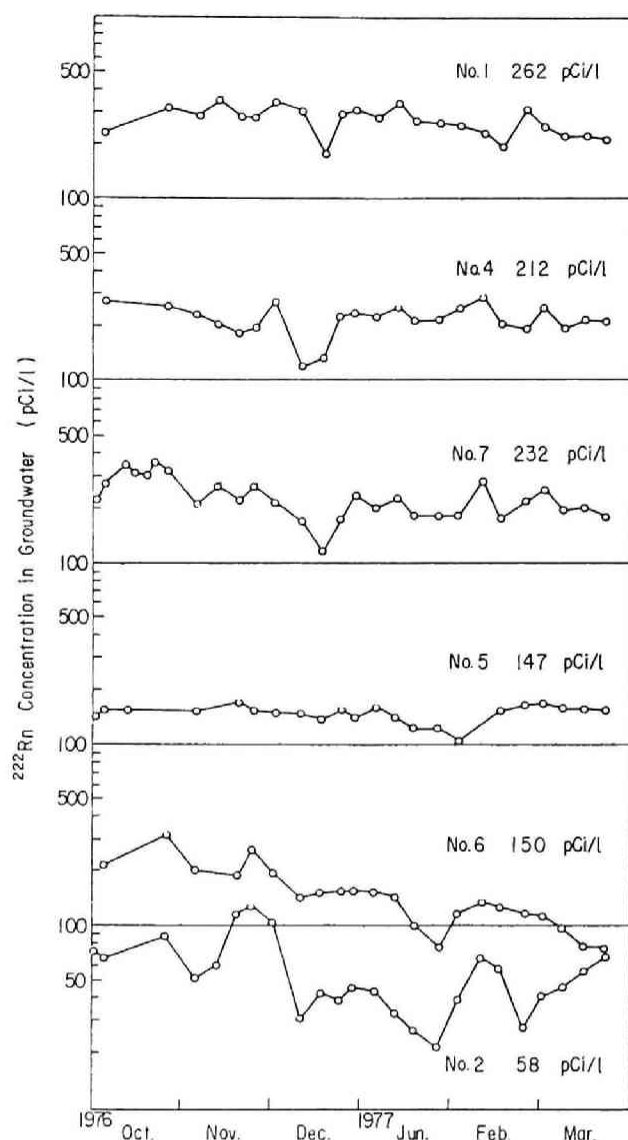


Fig. 6-7 The change of ^{222}Rn concentration in the groundwater at six boring points.

以上に述べたように地下水中の ^{222}Rn 濃度が地質や気象因子により影響される現象をみたが、地表面に近い地下水中 ^{222}Rn 濃度をさらに検討するため、No. N地点(No. 7の北東約10m)において水位、降雨量とともに日変動を観測した。その結果²¹⁾をFig. 6-8に掲げる。これによれば、同一地層でも地下水面上に約5mの被覆土があるNo. 7の濃度とそれが約1mのNo. Nでは明らかに濃度に有意差がある。すなわちNo. 7では200~260 pCi/l、No. Nでは65~130 pCi/lと1/2以下である。Fig. 6-8に示した水位はNo. N地点の2m下を想定基準面(0.0m)としたものである。No. 7の水頭が降雨と明確に対応せず、積算の降雨量とともに徐々になくなるのに対し、No. N地点ではその応答が速い。とくに降雨のほとんどなかった10月の水頭が0.4mであり、11月初めの累積80mm程度の降雨量により1.4mと増加している時期の濃度を比較すれば、雨水による希釈効果よりもむしろNo. Nの濃度は増加している。しかしながら、11月17日の約60mm/日の強い降雨では直接の雨水浸透により希釈効果が認められる。したがって、前者の現象の原因については間隙の閉塞による揮散の低下や孔内水中での減衰なども考えられるが、さらに研究を累積する必要がある。

本章では野外帯水層における放射性物質の地下水汚染評価を目的としているが、6.2 では1つのモデル地区として選定したKUR敷地において、実際の評価にさいして必要となるデータを得るための野外調査の結果について述べた。始めに6.2.2 では地域の地形および地層状況を調査し、地形の傾斜と地層の走向が一致していないことを明らかにした。6.2.3 では浅層の地下水位を測定し、その動水勾配から流向は6.2.2 で明らかにされた地形の傾斜よりも、地層の傾斜に近い北北西方向であることを推定した。6.2.4 では地下水中に溶存する天然の放射性核種 ^{222}Rn の濃度を測定し、希釈効果により雨水の浸透能が大きい凹地や農業用水路の近くの地下水中 ^{222}Rn 濃度は低いこと、上部に粘土層のような不透水層堆積している地下水中濃度は降雨のような気象因子によらずほぼ一定であり、地下水流動が安定していることなどが推定された。そこで次節ではこのようなデータの得られた地層で実際に人工トレーサーを用い、汚染予測の基礎となる地下水流動をさらに詳しく検討する。

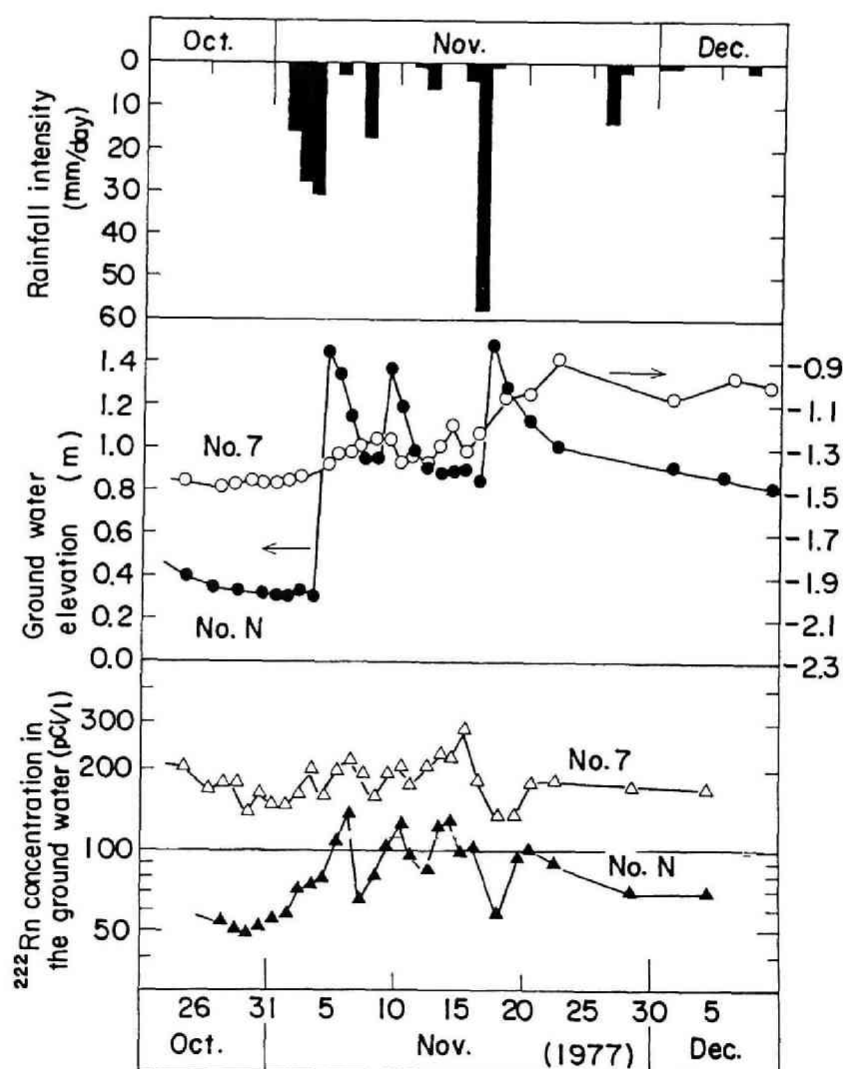


Fig. 6-8 The daily change of ^{222}Rn concentration in the aquifer covered by permeable layer and by impermeable one.

6.3 人工トレーサー法による浅層地下水流動の検討

6.3.1 緒言

HTOが地下水の理想的なトレーサーであることを第2章に述べたが、実際の野外における追跡調査ではその半減期が12.3年と長く、わが国ではその使用が法的にも難しいことから実用的ではない。さらに ^{51}Cr や ^{60}Co などの追跡能に優れたキレート剤^(22~24)にしても同じ理由から使用が困難である。そこで塩素、重水などの安定同位元素をトレーサーとした研究も注目されてきたが、バックグラウンドが高いことから最近では用いられていない。バックグラウンドの低い Br^- や I^- の追跡能が優れていることも知られているが、これらの簡便な測定法が開発されていなかったことから、最近まで実用化されていなかった。そこで本節ではこれらのトレーサーを用いて6.2でその地層および地形から推定した地下水流動を直接的に追跡し、より詳細な検討を行った。

6.3.2 野外実験地区の地形および地層

トレーサーの実験地区はFig. 6-2に掲げたNo.7地点の東側15mの地点にあるNo.Aを中心とする地域である。この地形概要をNo.Aの地盤を基準面とした等高線および地下水位コンターとともにFig. 6-9に掲げる。

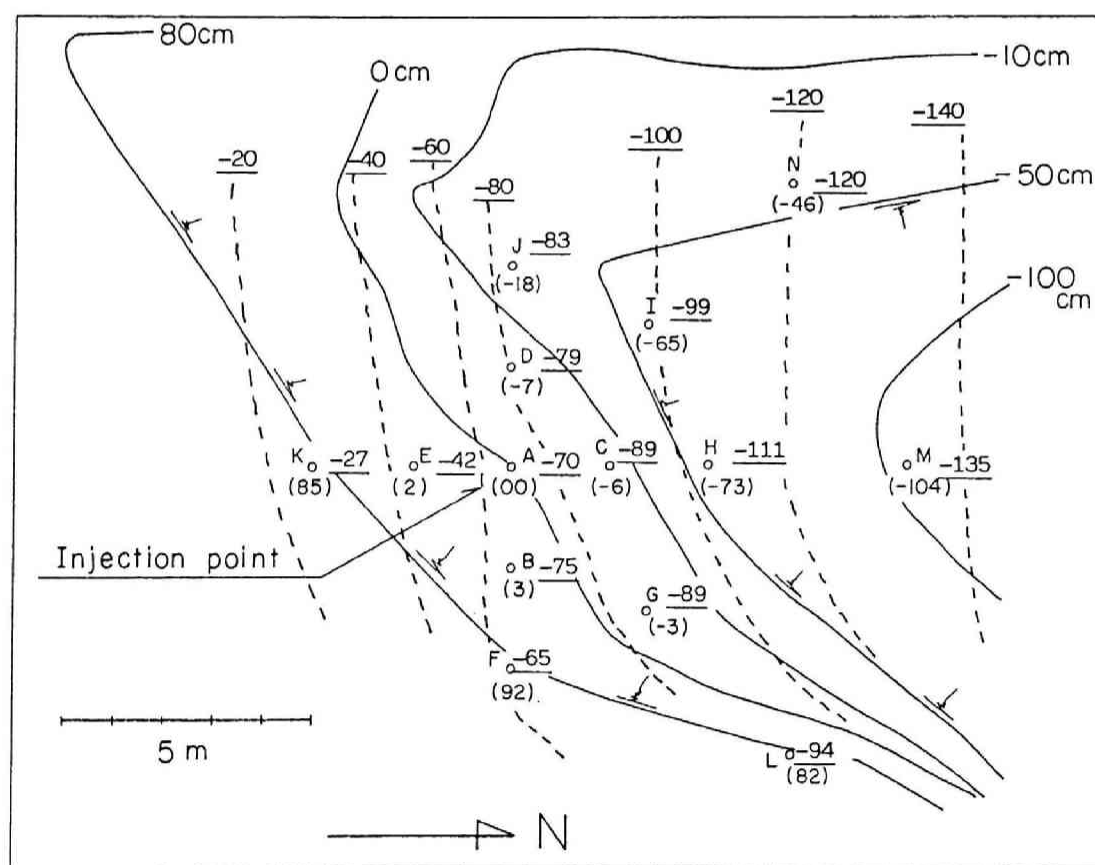


Fig.6-9 The outline map of ground surface(solid lines) and the contour of ground water(dashed lines) of the surveying area, where numbers in parentheses denote the relative ground elevations at boreholes and the numbers with underline denote the elevations of groundwater table related to the ground level of No.A.

この地域では地下水トレーサ実験、揚水試験および水位観測の目的で14本(No. A～N)のボーリングを行った。2本(No. A、N)は内径10 cm、その他は7.5 cmの塩化ビニル製パイプを挿入した。これらには地表面から50 cm以深に開孔比11.2 %でストレーナを設け、0.8 mmメッシュの金網で被覆した。ボーリングの結果からこの地域は0.5～2 mに表層土として砂質シルトが堆積し、その下部に2～4 mの砂層が存在していることさらにその下部にシルト質粘土層が堆積していることが判明している。そこでこの下部の粘土層を不透水層と考え、これを貫通しないようにボーリングを行った。そして、この地域の南北(No. K→No. M)および東西(No. F→No. J→No. 7)方向における地層断面想定図をFig. 6-10に掲げる。これによれば Fig. 6-3 に掲げた広範囲な地層と同じく北北西方向に傾斜している様相を呈している。他方、地表面の地形は No. J→No. I→No. Mを結ぶ北東方向に傾斜しており降雨時には雨水の流路が形成される。そこでこのような複雑な水文環境をトレーサ法および揚水試験で検討するまえに、この地域についても行った水位観測結果²⁵⁾について述べる。

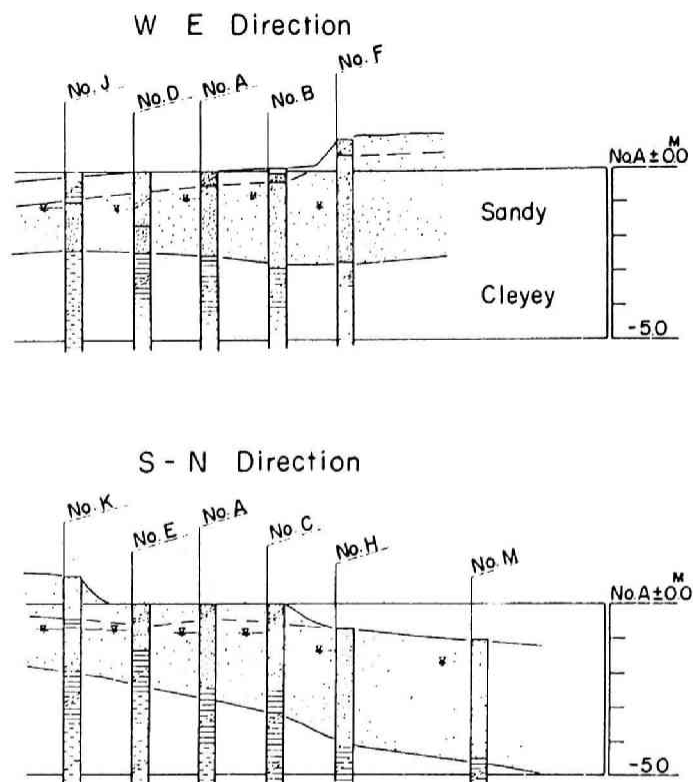


Fig. 6-10 The cross section map of stratigraphy near the ground surface in S-N and W-E direction.

6.3.3 浅層地下水位の変動

6.3.3.1 地下水位測定法

1976年4月～10月の間にほぼ2～7日間隔でNo. A～Nボーリング孔内の地下水位を測定した。この地域は低地であることから水位が浅いため、通常はスティール製巻尺を測定に用いた。

6.3.3.2 測定結果および考察

Fig. 6-11 には南北および東西方向における地点の地下水位変動を日降雨量とともに掲げる。ここの水位はNo. A地点地盤高の下2 mを仮想基準面とし、図の右端にはそれぞれのボーリング地点の地盤高を示した。この図によれば水位の変動が降雨強度に従うことは明らかであるが、この応答は浅層であることから非常に速い。そして降雨間隔、夏期の日照による蒸発量にも関連することから変動量は必ずしも降雨強度に比例はしない。この地域は比較的狭小であるため南北、東西方向ともに水位変動のパターンはほぼ同一であるが、相違点としては南北方向に水位勾配が1/10～2/10程度であるのに対し、東西方向にはほとんど現れていないことである。したがって、ほぼ北向きの地下水流動が考えられる。

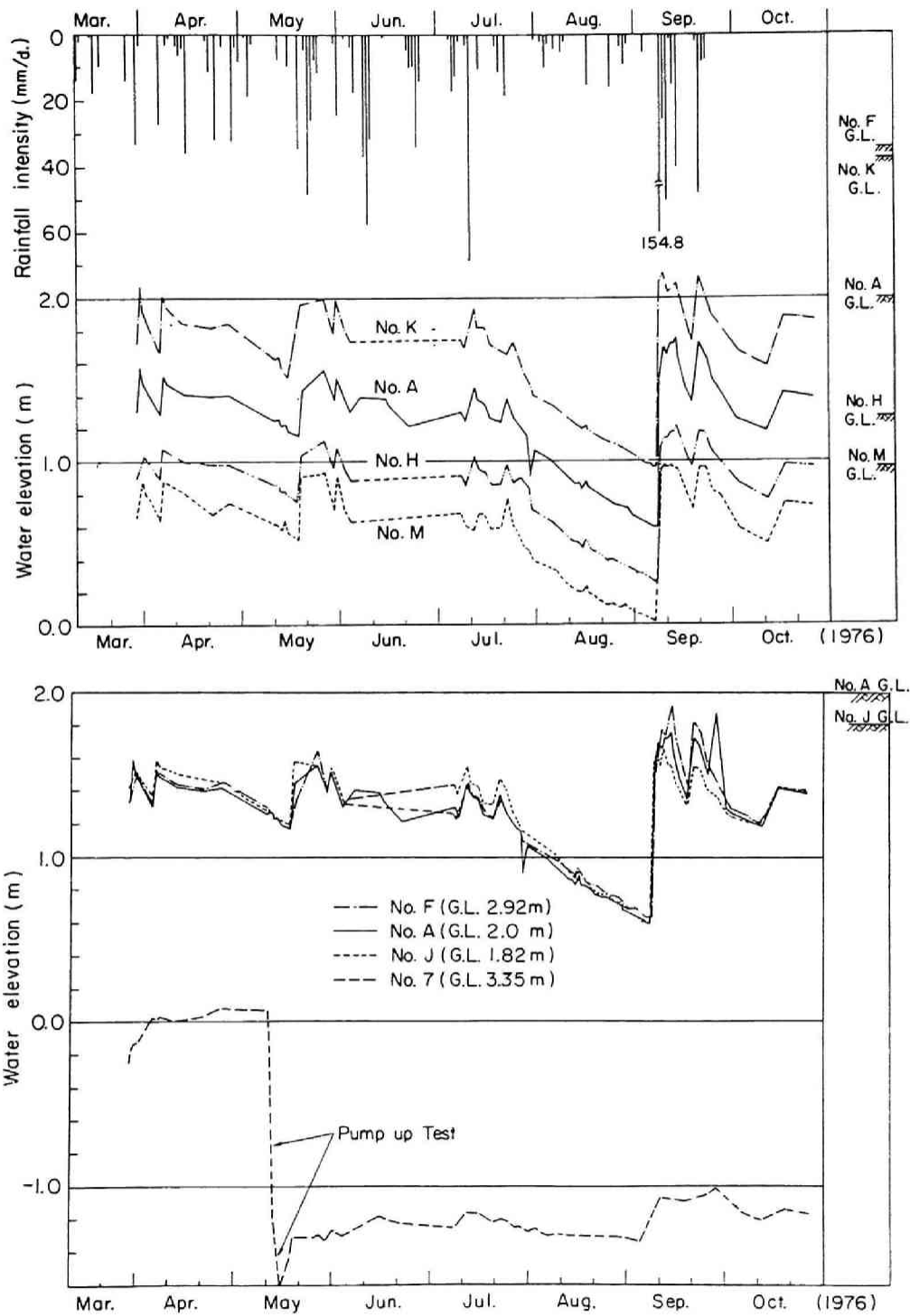


Fig. 6-11 The change of groundwater level
in the S-N and W-E direction.

6.3.4 揚水試験による地下水流速の推定

6.3.4.1 修正平衡式による傾斜地層の透水係数測定法

井戸底が不透水層に達している時、地下水頭 y は揚水井からの距離 x の函数として次式で表される。

$$\frac{y^2}{2} = \frac{Q}{2\pi P} \ln x + \text{const.} \quad (6-3)$$

ここで、 Q : 揚水率 (m^3/sec)

P : 透水係数 (m/sec)

x : 井戸からの距離 (m)

y : x での不透水層からの水頭 (m)

したがって、(6-3)式から揚水を継続して距離 r_1 、 r_2 での水頭を h_1 、 h_2 とすれば透水係数は次式で表される。

$$P = \frac{Q \ln(r_2/r_1)}{\pi (h_2^2 - h_1^2)} \quad (6-4)$$

本調査地域のように帯水層が傾斜している場合、揚水井の上、下流側に各2井ずつ観測井を設けた場合はFig. 6-12 に示す水位と水頭の関係から次式²⁶⁾により透水係数が算出される。

$$P = \frac{Q \ln(r_2/r_1)}{\pi (M \frac{S_{1u} + S_{1d} + S_{2u} + S_{2d}}{4} (S_{1u} + S_{1d} - S_{2u} - S_{2d}))} \quad (6-5)$$

ここで、 S_{1u} : 上流 r_1 の距離における地下水位 (m)

S_{1d} : 下流 r_1 の距離における地下水位 (m)

S_{2u} : 上流 r_2 の距離における地下水位 (m)

S_{2d} : 下流 r_2 の距離における地下水位 (m)

M : 揚水開始前における平均の帯水層厚 (m)

6.3.4.2 揚水実験法

揚水井は内径 10 cm の No. A とし、その南北および東西方向における $r_1 = 2 \text{ m}$ 、 $r_2 = 4 \text{ m}$ の観測井は No. K、E、C、H および No. F、B、D、J とした。揚水井の径が小さいため揚水率が大きければ水位の低下速度が著しいので、予備試験を数回行い揚水率を決定した。また、実験中に降雨があり水位が変動した場合は中止し、天候の安定した日に実施した。

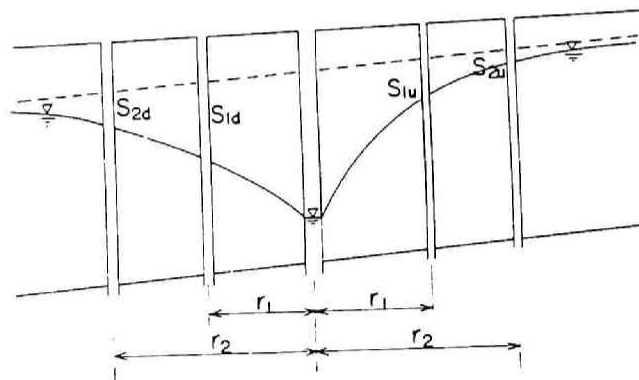


Fig. 6-12 The cross section of the inclined field for the permeable test.

揚水率は0.5ℓ/分でほぼ平衡状態が達成されるまで約20時間揚水を継続した。No.A揚水井中のポンプの吸水口はこの地盤面の2m下に設定した。

6.3.4.3 実験結果および考察

(6-3)式に従い、南北方向の透水係数を算定した場合に用いた定数は次のとおりである。

$$\begin{array}{ll} r_1 = 2 \text{ m} & r_2 = 4 \text{ m} \\ M_m = 2.15 \text{ m} & Q = 7.4 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{sec} \\ S_{1u} = 0.11 \text{ m (No. E)} & S_{1d} = 0.09 \text{ m (No. C)} \\ S_{2u} = 0.07 \text{ m (No. K)} & S_{2d} = 0.07 \text{ m (No. H)} \end{array}$$

以上の定数により南北方向の透水係数は 2.6×10^{-3} (cm/sec)と算定された。同様にして東西方向の水位変化から求めたこの方向の透水係数は 1.6×10^{-3} (cm/sec)であった。また、No.B地点の深さ1~1.9mの砂層から採取した試料を用いて室内透水試験を行った結果は 0.9×10^{-3} (cm/sec)であった。これらのことから透水性は東西よりも南北方向にやや大きく、この地域の砂層の透水係数は $1 \sim 3 \times 10^{-3}$ (cm/sec)程度であることが明らかにされた。したがって、6.3.3.2で得られた南北方向の動水勾配を考慮すれば、この地域の浅層地下水はほぼ北方向に0.2~0.6m/日の流速で移動していることが推定される。そこでつぎにトレーサを投入して直接的に地下水流れを追跡する。

6.3.5 ハロゲン化物を指標とした浅層地下水流動の検討

6.3.5.1 トレーサ試験の概要

1) トレーサの選定

地下水中のバックグラウンドが低いこと、化学作用が弱いことおよび測定法が簡便なことなどの理由からハロゲン化物のうち CaBr_2 および CaI_2 をトレーサ物質として選択した。ハロゲン化物に対する測定方法には近年、その検出感度が $10^{-5} \sim 10^{-6}$ M程度であるイオンメーターが開発され、これを用いた報告^{27) 28)}もされている。

本研究では野外でこれらのトレーサを用いるまえに室内カラム実験を行い、現場の土壌試料に対する吸着の度合を検討した。内径5cm、長さ50cmの亚克力製カラムに充填した土柱の間隙水量は404cm³、土重量は1430gであった。実験の結果、 I^- では $1.3 \sim 1.3 \times 10^4$ ppm、 Br^- では $4.6 \sim 4.6 \times 10^2$ ppmの濃度範囲において破過曲線の立ち上がりが遅れる現象は認められなかった。そこで、トレーサ投入井において密度流が生じない程度の濃度を室内で数千ppmと観察したものと併せて、投入井における初期濃度を I^- では5500 ppm、 Br^- では3600 ppmに調整した。

2) 実験方法

トレーサの投入形式にはパルス法と連続法とが考えられるが、後者の場合は投入井における水位の上昇から実際の地下水流動を乱すことになる。そこでトレーサを投入する直前にNo.Aの孔内地下水を1ℓ採取し、同量のトレーサ原液を投入して孔内水を混合し、その100 cm³を採取して流入境界濃度を決定した。この場合、 CaBr_2 では 1.8×10^{-2} M、 CaI_2 では 1.9×10^{-2} Mが境界濃度である。観測井および投入井における濃度測定のための地下水採取量は測定可能な最小量とし、通常は各地点で20 cm³とした。観測は CaBr_2 に対しては1976年8月9日に投入したものを毎日1回、約2ヶ月間行い、その後追試験として CaI_2 を同じNo.Aに1977年12月1日に投入して約2週間継続して観測を行った。

3) 濃度測定法

Br^- および I^- の水中濃度測定にはイオンメーター(オリオン社製、固体膜式電極53型)を用いたが、

投入井から離れた観測井では濃度が極めて低いため空間分布を得ることが困難である(測定下限 ; Br^- : $5 \times 10^{-6} \text{M}$ 、 I^- : $2 \times 10^{-7} \text{M}$)。そこで放射化分析法にも適したトレーサである Br^- についてはこの方法も併用した。この場合、地下水試料はその 0.6 cm^3 をろ紙(日本理化学器製No.707)に添加し、乾燥したものを京都大学原子炉実験所の圧気輸送管設備(熱中性子束: $2.3 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$)において5000KW出力運転時に10分間照射後、定量した。そして境界濃度に対する比率として空間分布を求めた。この方法により検出される最少のBr量は約 $5 \times 10^{-5} \text{ mg}$ であり、放射化されて生成する ^{82}Br が放出する多くの γ 線のうちGe(Li)検出器で測定したものは0.776MeVである。

6.3.5.2 試験結果および考察

イオンメーターの特性から数ppm以上の濃度測定については誤差が大きい、 Br^- 濃度が観測井内で明瞭に経時変化を示したNo.A(投入井)およびNo.C(投入井の流下方向2m地点)についてのFig. 6-13に投入後の濃度変化を掲げる。1976年8月9日に Br^- を投入してから約1ヶ月間は数回だけ十数mm/日の降雨が観測されたが、これにより地下水位が変化することはなく、ほぼ一定の割合で約30cm低下した。

Fig. 6-13によればNo.C地点では投入の2日後に濃度の立ち上がりが観測され、4日後にはフロントの勾配が最も急激になる。そして7日後にピークが出現し、その後は徐々に濃度が低下していく。他方、投入点であるNo.Aの濃度は1~2日間で急激に低下するが、その後は初期の濃度に対して約 1×10^{-2} の比率で残存するものがある。9月8~9日にかけての集中豪雨により地下水頭が1m以上高くなった時期には多くのトレーサが流亡して濃度が一旦検出されなくなったが、9月14日の約40mm/日の降雨の2日後には再び Br^- が検出されはじめる現象が生じた。したがって、浅層地下水では定常および雨水の浸透による非定常な現象が出現するが、降雨の影響がなかった場合についてフロント勾配の最も急激な時間から地下水流速を求めれば約0.5m/日となる。これは前述した地下水の動水勾配と揚水試験により算定された透水係数を用いて評価される平均の地下水流速(0.56m/日)にほぼ一致する。したがって、地下水のトレーサ法を用いた場合、流速の決定方法として提案されている3方法〔(i)トレーサの最初の検出時間 (ii)流出曲線のフロント最急勾配時間 (iii)ピーク時間〕のうち本章の野外実験で決定された地下水流速は(ii)の結果に一致した。

Fig. 6-14にはトレーサを投入してから5日、10日および20日後に採取した地下水を放射化分析を用いて測定することにより得られた調査地域の Br^- の空間的濃度分布を示す。これによれば地下水の流向は地表面の傾斜方向ではなく北北西であり、地形よりもむしろ地層の傾斜に沿っていることが明らかにされた。また投入地点の濃度が常に高く、パルス状の境界条件であるにもかかわらず最高濃度部が流下方向へ移流される現象はみられない。これは Br^- がカチオンに比べれば少ないが、野外での実験では濃度が希薄になれば土壌による吸着損失が無視できなくなることや濁質物にも吸着されて孔内に沈澱し、それが徐々に溶離されることなどの原因が考えられる。木村ら²⁹⁾は豊浦砂を用いて室内実験によりボーリング孔に挿入したケーシングのストレナー開孔比が10%以上であれば孔内のトレーサは地下水の流動とほぼ同じ挙動を示すことを報告している。本実験系では開孔比を11%と設計しているが、地質がシルト成分も含む細砂であることから孔内水の交換が十分に行われていない可能性も残されている。

イオンメーターによる感度が Br^- よりも1桁優れている I^- をトレーサとして用いて(固体膜式電極、94-53型)行った追試験も Br^- の場合とほぼ同じ条件である。投入井No.Aおよび観測井No.Cにおける初期境界濃度に対する濃度比(C/C_0)の結果をFig. 6-15に掲げる。

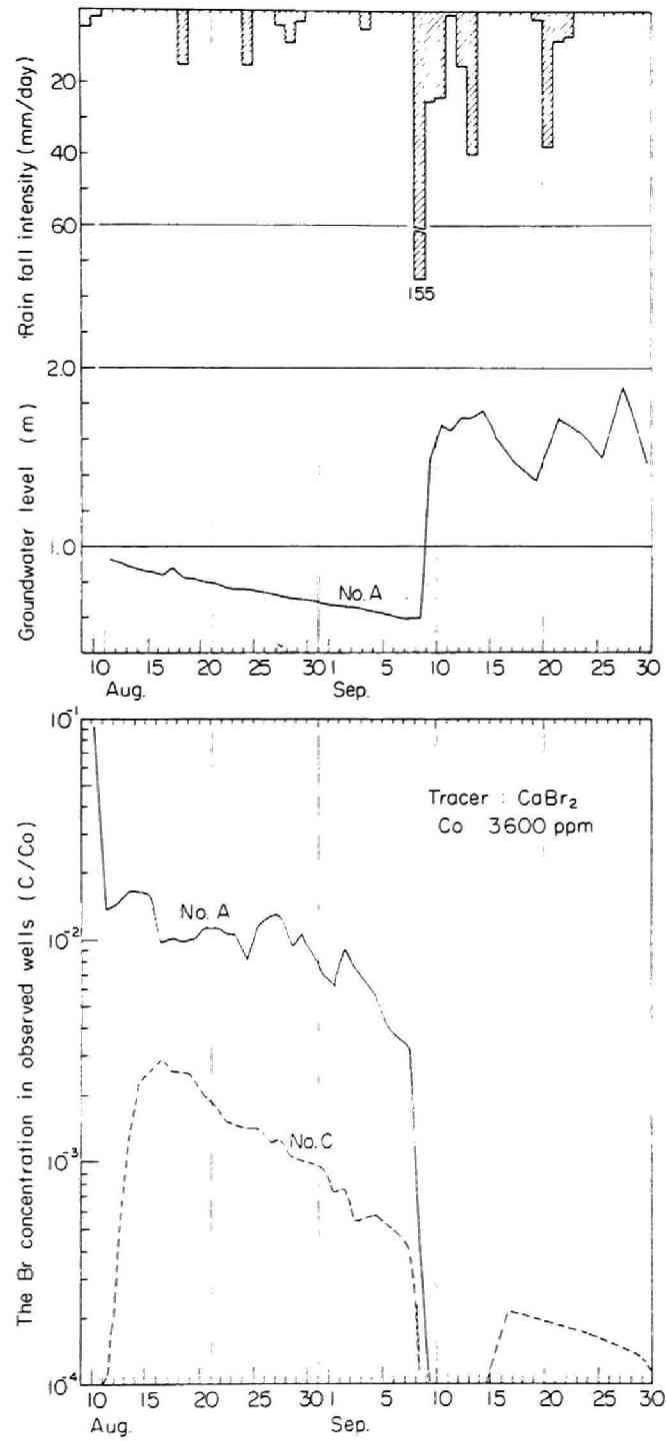


Fig. 6-13 Evolution of the Br^- concentration at the injection well No.A and at observation well No.C respectively.

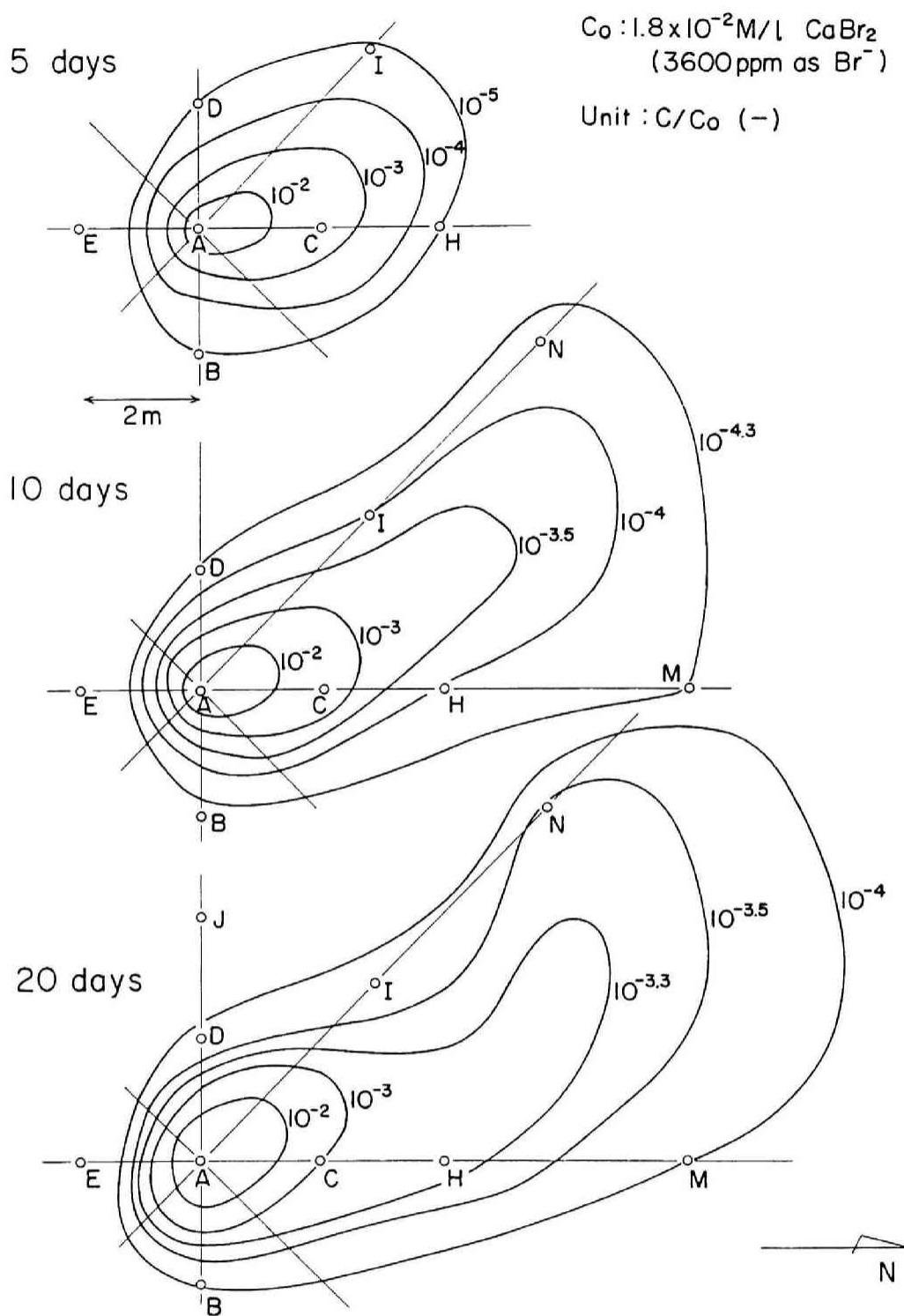


Fig. 6-14 The spatial variability of Br^- after the injection at the borehole No.A .

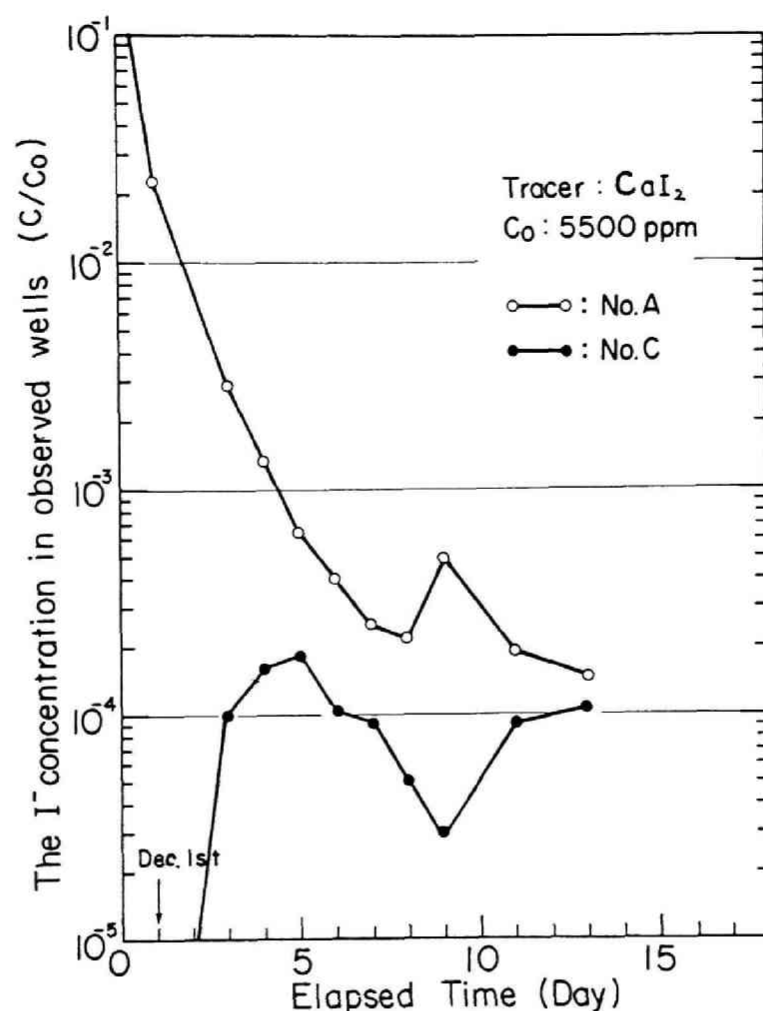


Fig. 6-15 Evolution of the I^- concentration at the injection well No.A and at observation well No.C.

Fig. 6-15 によれば Br^- と同様にトレーサ投入後4日目付近が No.C 地点におけるフロントの最急勾配時間となり、類似した結果が得られるとともに投入井No.Aでの濃度減少傾向も同じであることがわかる。この場合、放射化分析を Br^- のように簡単に行うことが困難で、空間分布を求めているため Br^- の結果と比較することはできないが、ヨウ素イオンの水中での溶存形態が複雑であること、稲の生育に有害であること³⁰⁾ などを含めて考慮すると Br^- のほうがトレーサとしては適していると考えられる。

以上、6.2および6.3で述べた水理、地質およびこの節で述べたトレーサ試験などの手法により地下水流動の概要を明らかにしたが、次節では本章で述べた調査地域がわが国の標準的な地層であることから、このようなモデル地域において不測の事態や放射性廃棄物の処分により地下水中に放射性物質が混入した場合、もしくは将来、De Minimisレベルが設定されて地下水が汚染されるような事態を想定した場合にその評価を模式化した現象として安全側の仮定に基づいて行う。

6.4 放射性廃棄物処分に伴う環境汚染の簡易評価法

6.4.1 緒言

放射性廃棄物の地層処分法は海洋投棄処分法に比べてわが国のような陸地環境では一見して安全性が低いように考えられがちであるが、環境からの隔離を目的とした高レベル放射性廃棄物の深地層処分を除けば処分後のモニタリングを容易に且つ経済的に実施できる利点を有している。海洋処分法では深層海流の状況を把握することがその方向の非定常性および調査範囲が広大となることから困難であるのに対し、陸地処分法では地下水の流れは地表付近を除いてはほぼ定常状態に近いこと、平均的に地下水流速が遅いことおよび土壌による放射性核種の捕捉効果が大きいことなどから調査領域を狭い範囲に限定できる可能性が大きい。そしてここに放射性廃棄物の地層処分に関する研究の目的と意義とが影響評価の必要性とともに存在する。

地層処分の研究に関して困難な問題の1つは放射性物質を用いた野外試験の実施が困難なことである。したがって、6.3までに述べたような非放射性物質を地下水トレーサーとして用いる方法、地下水位測定、地層の検定、揚水試験などの水理学および地質学的な手法により、対象とする地域の地下水流動を放射性核種の挙動とは独立に調査・検討するとともに第5章までに論述したような室内における基礎的な物理・化学的実験に基づいて土壌と放射性核種との相互作用に関する情報を得る必要がある。このような調査・研究がなされた後、実際の処分条件に応じた初期・境界条件を流れ場および吸着モデル式に適用すれば土壌汚染の予測は原理的には可能である。しかしながら、土壌中に含まれる粘土鉱物の種類と含有量、放射性廃棄物の形態、地下水水質(共存塩濃度、pH、Redox電位)などを種々の因子により地下水中の放射性核種の挙動が影響を受けることは前章までに例示してきたことであり、またこれらの因子をすべて考慮した数値モデルの確立とその長期にわたる希薄濃度の予測は解析解は勿論のこと数値解法によっても容易ではない。そこで地下水流動を単純化するとともに、パラメータの少ない吸着モデルを用いれば環境、特に地下水の汚染を解析的に予測してフードチェーンごとに被曝線量評価を実施することが可能である³¹⁾。この場合、とくに考慮する必要のある条件はモデルの単純化により評価が危険側とならないように配慮すべきであり、このためにも室内実験により影響因子とその影響度に関する知見を得るとともに簡便な吸着モデルを用いた場合の安全性を個々の核種について検討しておく必要がある。そして他に実用上適用できるモデルがない場合は予測精度を第2義的なものとして、安全性を確認した簡便なモデルを用いて評価せざるを得ない。

以上の観点から、本節では放射性廃液の直接的な地層への処分はわが国の社会的環境から困難と考えられるが、保管中の廃液が事故的に帯水層に放出された場合なども想定し、帯水層での減衰を考慮して地下水汚染を始めに評価する。ついで、固化体の場合についても実際にはパッケージとしての処分が想定されるが安全側にその被覆効果を無視して直接に帯水層へ埋設されるとし、従来、評価されていない固化体内での減衰および漏洩率を考慮して地下水汚染予測を行う。

6.4.2 地下水汚染の簡易評価法

6.4.2.1 評価条件

放射性廃棄物の地層処分に関して、その対象となる地域の環境事前評価を地下水流動について始めに行う必要があることは前述したが、この目的は土壌が放射性核種を遅滞させる主として化学的な効果とは別に、廃棄物投棄地点から敷地境界までの地下水到達時間が最も短い方向を検知するためである。その後この方向における平均的な流速を6.2および6.3に述べた方法で推定するとと

もに土壌の有する分配係数を実測し、評価上安全側の値を採用する。ここでは最悪の条件を想定する。すなわち、投棄地点では放射性廃液により地下水濃度が常に一定となる境界条件を設定し、放射性核種の減衰は地層に処分された後に効果があるものと仮定する。このように最大限、安全側に想定した条件で地下水汚染を評価した後、中レベル程度の放射性廃液に相当する地下水濃度が連続に流入した場合、原子炉の設置、運転等に関する規則等の規定に基づいて定められた排水に係わる水中許容濃度よりも十分低い濃度を示す領域を推定する方法を提案する。また矩形波状や固化体形状として投棄した場合についても汚染の評価とその方法を述べる。

6.4.2.2 評価に用いた計算式

地下水の平均流速を V 、分散係数を D とした時、崩壊定数 λ の放射性核種の地下水中における流れの主軸方向の挙動を表す基礎式はつぎのとおりである。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{(1-p)\gamma}{p} \frac{\partial Q}{\partial t} - \lambda C + \frac{(1-p)\gamma}{p} \lambda Q \quad (6-6)$$

ここで p 、 γ 、 Q 、 C 、 t および x については(5-9)式に用いた記号と同じである。上式において Q および C を(6-7)、(6-8)式で表し、(6-6)式に代入すれば(6-9)式を得る。

$$Q = q \exp(-\lambda t) \quad (6-7)$$

$$C = w \exp(-\lambda t) \quad (6-8)$$

$$\frac{\partial w}{\partial t} = D \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} - V \frac{\partial w}{\partial x} - \frac{(1-p)\gamma}{p} \frac{\partial q}{\partial t} \quad (6-9)$$

(6-9)式に含まれる吸着速度式については、Henry型もしくは一次反応型のどちらかもしくはより適用範囲の広い場合としてその両式を複合した(6-10)式を用いる。これを(6-9)式に代入すれば(6-11)式が得られる。

$$\frac{\partial q}{\partial t} = K_1 \frac{\partial w}{\partial t} + k_{11} w \quad (6-10)$$

$$\frac{\partial w}{\partial t} + k'_{11} w = D \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} - U \frac{\partial w}{\partial x} \quad (6-11)$$

$$k'_{11} = k_{11} / (\alpha' + K_1) \quad , \quad \alpha' = p / (1-p) \gamma$$

$$D' = D / (1 + K_1 / \alpha') \quad , \quad U = V / (1 + K_1 / \alpha')$$

流入端において定常な濃度条件を想定すれば初期、境界条件はつぎのとおりである。

$$C = 0 \quad x > 0, \quad t = 0 \quad ; \quad w(x, 0) = 0$$

$$C = C_0 \quad x = 0, \quad t > 0 \quad ; \quad w(0, t) = C_0 \exp(-\lambda t)$$

$$C = 0 \quad x \rightarrow \infty, \quad t > 0 \quad ; \quad w(\infty, t) = 0$$

上述した条件のもとに (6-11) 式をラプラス変換法を用いて解けば、任意の時間 t 、距離 x における放射性核種の地下水中における濃度は次式で表される。

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left[\exp\left\{\frac{(U+\delta)x}{2D'}\right\} \operatorname{erfc}\left\{\frac{x+\delta t}{2\sqrt{D't}}\right\} + \exp\left\{\frac{(U-\delta)x}{2D'}\right\} \operatorname{erfc}\left\{\frac{x-\delta t}{2\sqrt{D't}}\right\} \right] \quad (6-12)$$

$$\text{ここで} \quad \delta = \sqrt{4D'(\lambda + k_{11}') + U^2}$$

(6-12) 式において $t \rightarrow \infty$ (定常) とした場合の濃度分布式は次式で表される。

$$\frac{C}{C_0} = \exp\left\{-\frac{(U-\delta)x}{2D'}\right\} \quad (6-13)$$

いま、固、液両相間における吸着モデルをHenry型と仮定して (6-10) 式で $k_{11} = 0$ とすれば、上式から (6-14) 式³²⁾ が誘導される。

$$K_1 = \alpha' \frac{V}{\lambda} \left\{ \left(\frac{\ln C/C_0}{x} \right)^2 - \left(\frac{\ln C/C_0}{x} \right) - \frac{\lambda}{V} \right\} \quad (6-14)$$

(6-14) 式の右辺に含まれる $\alpha' = [p/(1-p)\gamma]$ および D/V 値は対象とする処分地層の物理的な定数として決定される。そしてこの式の右辺は放射性廃液の投棄地点から任意の距離 x における敷地境界において、処分地点の地下水濃度 C_0 を C に低減するために必要とされる条件を示している。この場合のパラメータは V/λ である。すなわち、左辺の化学的に決定される独立した定数(分配係数)を右辺の物理的に決定される定数と比較した場合、地層の平均的な分配係数がこの値よりも大きければ処分の実行 (C_0 を C にすること) が可能であることを意味している。したがって、(6-14) 式は地層の物理、化学的な条件が処分に適しているか否かを判定するための簡便な評価式として有効に用いることが可能である。

吸着モデルが非可逆的な一次反応式で表される場合は (6-10) 式において $K_1 = 0$ とすれば、上述した方法により敷地の地層が廃棄物処分に適しているか否かを判定する評価式は同様に次式で表される。

$$k_{11} = \alpha' \frac{V}{\lambda} \left\{ \left(\frac{\ln C/C_0}{x} \right)^2 - \left(\frac{\ln C/C_0}{x} \right) - \frac{\lambda}{V} \right\} \quad (6-15)$$

上式右辺は (6-14) 式を λ 倍したものである。

以上の論議から、 α' および D/V が定数と考えられるので $(\ln C/C_0)/x$ に対する (6-14) 式をパラメータ V/λ について計算して図示しておけば、容易に判定値が得られる。

(6-12) 式の右辺を $P(x, t)/2$ とすれば、 $t \leq T$ までは処分地点に C_0 の濃度が流入し、それ以後には流入しない場合の矩形波状流入条件の解は 前述した (5-18) 式と同形³²⁾ で表される。

以上には放射性廃液を直接地下水中に処分する条件でその汚染を評価する方法について述べてきたが、より現実的には固化体としての処分が想定されるので以下ではこの投棄形態について論議を進める。セメントもしくはアスファルトなどの固化体から放射性核種が浸出するとき、その漏洩する比率が固化体の内蔵放射性物質質量 M に比例すると仮定すれば漏洩率 η_b は次式で定義される。

$$dM/dt = -\eta_b M \quad (6-16)$$

また、初期における固化体内の放射性物質内蔵量を M_0 、崩壊定数を λ とすれば投棄後 t における固化体の内蔵量 M は崩壊および漏洩に基づく現象から次式で表される。

$$M = M_0 \exp [-(\lambda + \eta_b)t] \quad (6-17)$$

微小時間 \overline{dt} に漏出した放射性物質質量 \overline{dM} が、その間に固化体断面を通過する地下水量で希釈され、それを投棄地点における流入境界濃度 (C_i) とすれば、これは (6-18) 式で表される。

$$C_i = \frac{\overline{dM}}{p \cdot V \cdot d \cdot L \cdot \overline{dt}} \quad (6-18)$$

ここで、 d : 円筒形固化体の直形 L : 円筒形固化体軸方向の長さ

(6-16)、(6-17) および (6-18) 式から放射能強度に関して無次元化した初期の固化体中濃度 $C_s (= 4 M_0 / \pi d^2 \cdot L)$ に対する流入地下水濃度の比率は次式で表される。

$$\frac{C_i}{C_s} = \frac{\eta_e \pi d \cdot \exp\{-(\lambda + \eta_e)t\}}{4 p V} \quad (6-19)$$

(6-19) 式を境界条件として (6-6) 式を解けば、地下水中の濃度分布式は次式により表される。

$$\begin{aligned} \frac{C(x,t)}{C_s} = & \frac{\eta_e \pi d \exp\{-(\lambda + \eta_e)t\}}{4 p V} \left[\exp\left(\frac{Ux}{2D'} + x \sqrt{\frac{\mu + k_{11}' - \eta_e}{D'}}\right) \operatorname{erfc}\left\{\frac{x}{2\sqrt{D't}} + \sqrt{(\mu + k_{11}' - \eta_e)t}\right\} \right. \\ & \left. + \exp\left(\frac{Ux}{2D'} - x \sqrt{\frac{\mu + k_{11}' - \eta_e}{D'}}\right) \operatorname{erfc}\left\{\frac{x}{2\sqrt{D't}} - \sqrt{(\mu + k_{11}' - \eta_e)t}\right\} \right] \quad (6-20) \\ \mu = & U^2/4D' \end{aligned}$$

6.4.3 評価結果および考察

6.4.3.1 放射性廃液の処分に対する評価

ここで評価の対象とするモデル地層が日本の後期新世代層または第4系の重要な標準層となっている大阪層群であることから、ここに位置するKURの敷地内で採取した細砂について実施したバッチ実験から得られた分配係数 (Table 4-5) を参考にして評価を行う。ここではこの値をそのまま使用せずに、得られた値 (^{60}Co :4200、 ^{137}Cs :4500、 ^{90}Sr :105) を少し小さく仮定した値 (^{60}Co :2000、 ^{137}Cs :4000、 ^{90}Sr :50) として用い、安全側で評価する。

はじめに (6-10) 式において、易動性の大きい2価イオン状核種を対象とすることから線形 ($k_{11}=0$) の吸着モデル式を用い、放射性廃液が地下水中で濃度 C_0 となる条件で連続して流入する場合の濃度を算定した。その結果を ^{90}Sr 、 ^{137}Cs および ^{60}Co の場合について Fig. 6-16³³⁾ に掲げる。これによれば、どの放射性核種についても濃度フロントは流入後の経過時間が長くなるにつれて流下方向へ移動するが、これらは次第に包絡線に漸近し、連続流入条件であるにもかかわらず一定の流下距離以上には汚染が拡大しない。すなわちこの包絡線は、ある時間に流入する放射能量

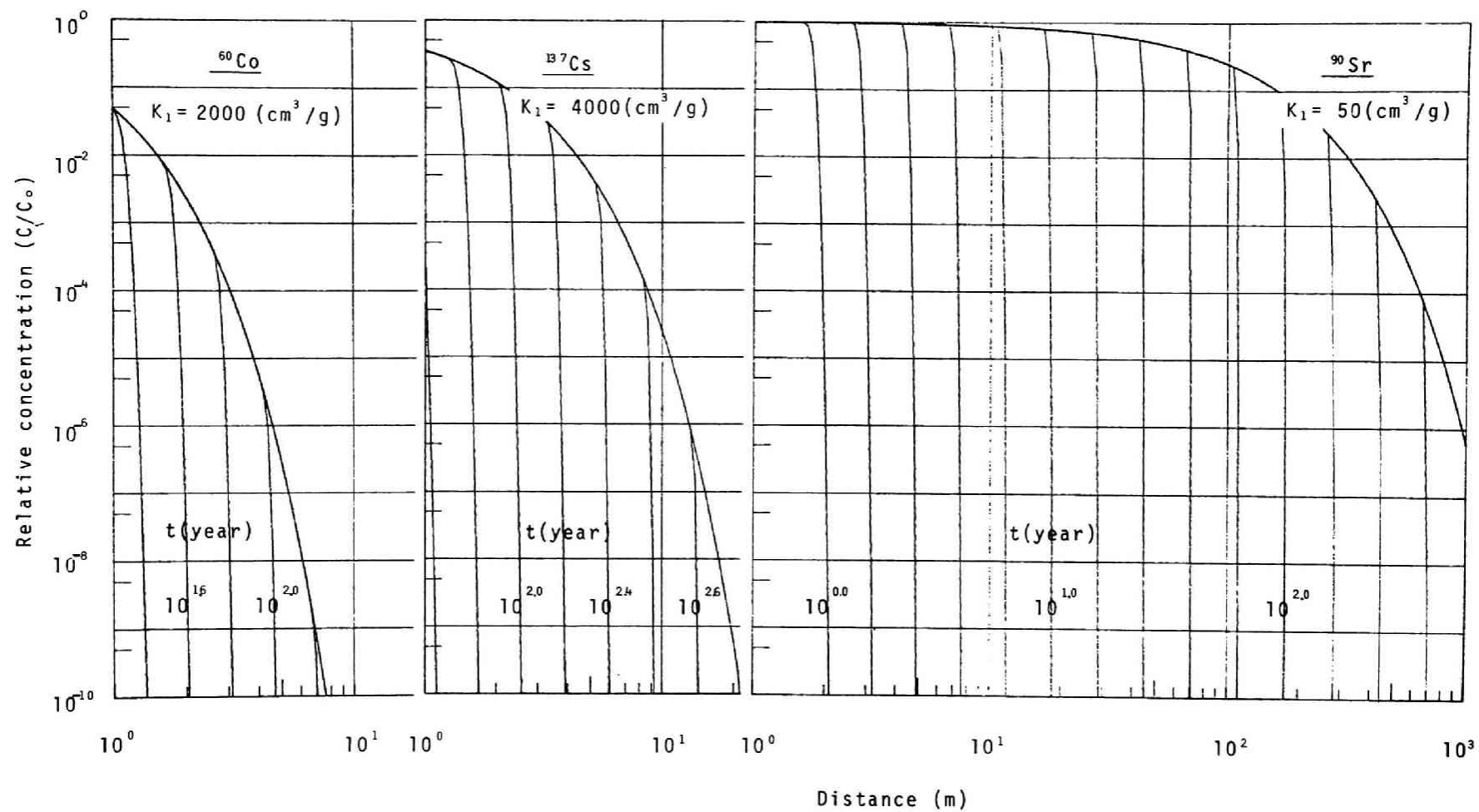


Fig. 6-16 Concentration profiles of ⁹⁰Sr, ⁶⁰Co and ¹³⁷Cs in ground-water at progressive times after beginning of inflow.

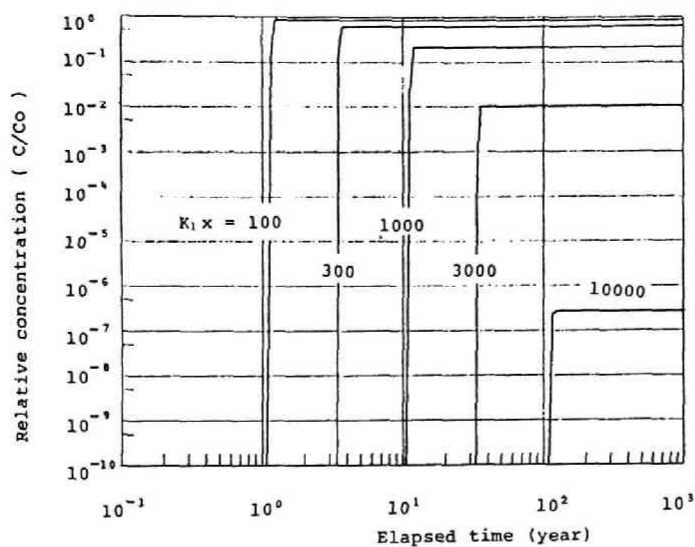


Fig.6-17 Breakthrough curves of ^{60}Co in groundwater due to the continuous injection of liquid waste with parameter of K_1x .

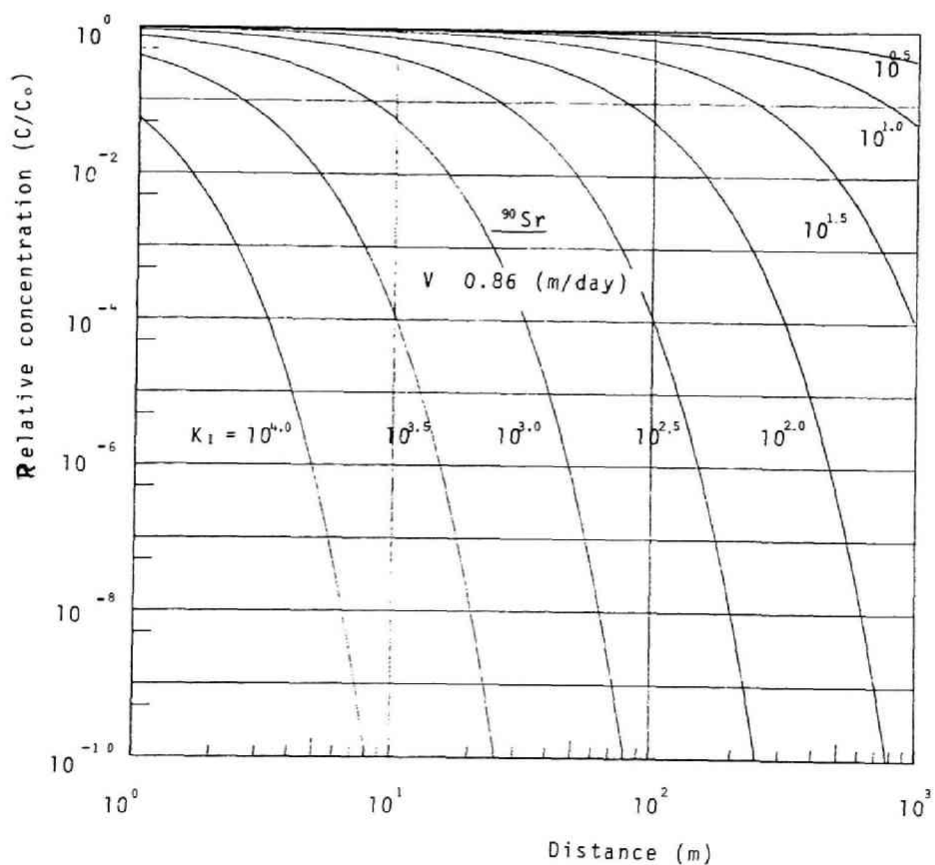


Fig.6-18 Concentration profiles of ^{90}Sr in groundwater for various values of the distribution coefficient, after the steady state of the concentration was established.

と汚染分布帯において減衰する量とが平衡状態をなす曲線であり、これが定常な(6-13)式で表されるものであることは明らかである。この結果をみれば、いま C_0 として中レベルの $1 \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ を想定したとき、それが法に定める許容濃度よりも更に低い値($C/C_0=10^{-10}$)まで低下する距離をみれば ^{137}Cs では約20 m、 ^{60}Co では10 m未満であり、放射性廃棄物の処分にあたっては ^{90}Sr 以外のアルカリおよびアルカリ土類に属する放射性核種は問題にならないことが判明した。ただし、 ^{60}Co については用いた分配係数が比較的大きいとも考えられるのでFig. 6-17には分配係数 K_1 を含む $K_1 \cdot x$ をパラメーターとして破過曲線を求めた。

^{90}Sr については半減期は28年と比較的長いうえに分配係数値が一般的に小さいことから汚染帯の範囲が広くなることは自明であるが、処分に際して地下水中で炭酸塩や水酸化物などの化学形態が期待できる場合には高い分配係数が得られるため、これをパラメーターとして定常状態にある汚染帯を算定した。その結果を Fig. 6-18 に掲げる。

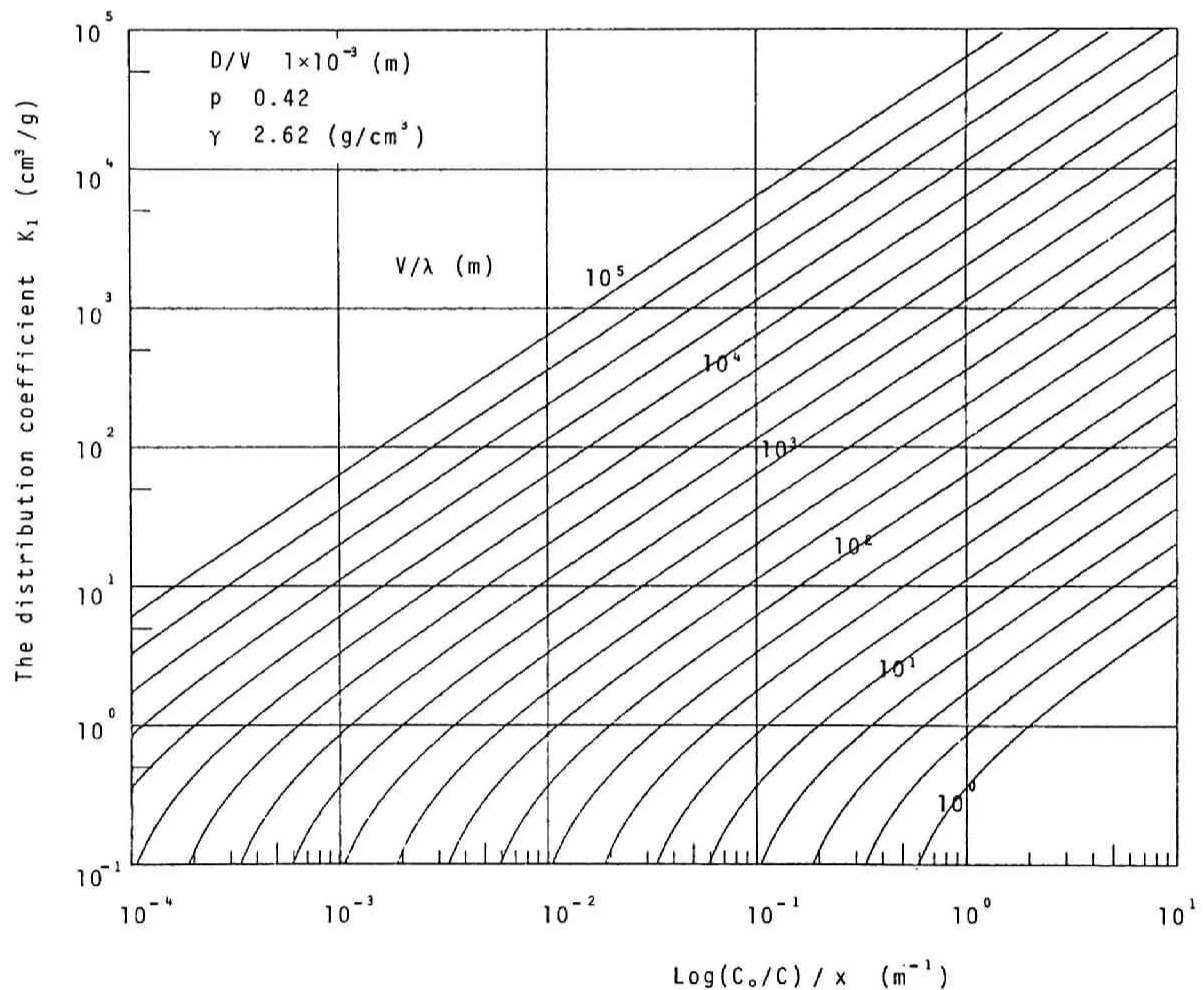


Fig.6-19 The distribution coefficient which is required for decreasing the concentration C_0 to C at a distance x from a disposal point.

Fig. 6-18によれば分配係数が $100 \sim 1000 \text{ cm}^3/\text{g}$ と大きくなれば C_0 が10桁小さくなる距離は800～80mと短くなり、わが国のような地理的環境でも十分に処分場を選定する可能性は残されている。以上の解析に用いた定数は以下のとおりである。

$$V : 0.864 \text{ m/日}$$

$$D/V : 1 \times 10^{-3} \text{ m}$$

$$p : 0.42$$

$$\gamma : 2.62 \text{ g/cm}^3$$

つぎに選定された処分場に対して、その地層が敷地境界で濃度 C_0 を C に低減させることが可能かを簡便に判定する評価式(6-12)を算定する。ここでは流速 V と流入する放射性核種の崩壊定数 λ との比を自由に選択できるようにパラメータとして計算した。その結果をFig. 6-19に掲げる。この図から x (処分地点から敷地境界までの距離)、 C/C_0 (処分地点と境界上で低減させたい濃度比)、 V/λ に対応する分配係数値を、ほぼ均質な地層から採取された土壌に対してカラム法により得られる実際の分配係数と比較すれば、処分場としての適合性すなわち安全性を第一近似として評価することが可能である³⁴⁾。

以上には放射性廃液の連続注入処分という最も厳しい条件で評価を行ったが、ここでは注入処分を一定の期間継続した後、停止する条件で地下水汚染を評価する。対象とする核種は ^{90}Sr 、もちいるパラメータは前述した値と同じである。Fig. 6-20には注入処分を1年および10年間とした場合の処分後の汚染分布の変化を示す。これによれば分配係数がFig. 6-16の場合と同じであることから前フロントの移動速度はその処分期間に関係なくほぼ同じであることは明らかであるが、地下水中のピーク濃度も1年と10年では高々1桁程度しか変わらない。このようなピーク値に影響する D/V 値には豊浦細砂に対する室内カラム実験から得た値を用いているが、実際のフィールドでは砂礫やレンズ状の不透水粘土層が存在するためさらに低くなると想定されるのでこの値についてにより詳細な検討も研究課題として残されている。

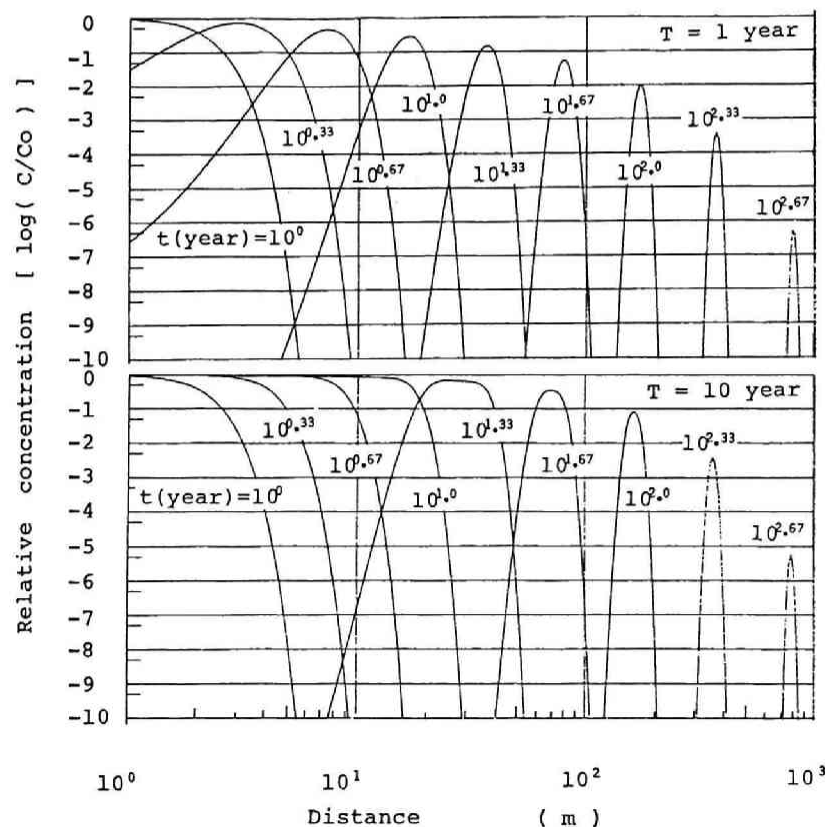


Fig.6-20 Concentration profiles of ^{90}Sr in groundwater at progressive times after the one and ten years injection of liquid waste.

Fig. 6-20 によれば敷地境界までの距離が300~400m程度の場合、10年間だけ廃液を処分しても約200年後には2桁程度しか濃度が低下せずに敷地境界にピーク濃度が現れる。すなわち、10桁程度の低減を目的とすれば、連続注入の場合とほぼ同程度の所要距離(1.5Km)が必要であり、矩形波状として処分する利点は特にみあたらないことが判明した。

以上には半減期が高々数十年までの放射性核種を対象としていたが、土壌に対する被吸着能も大きい半減期が非常に長い超ウラン元素の1つである ^{239}Pu が浅層地中処分の対象となる放射性廃棄物中に混入した場合を想定して ^{90}Sr と同様の評価を行う。 Pu の電荷は3~6価であるが、地下水中で遊離したイオン状となることは少なく、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- などの陰イオンと結合し、様々な溶存形態を示す³⁵⁾ことが知られている。そして土壌との分配係数はそれぞれの化学形態により異なる値を有する³⁶⁾ことが報告されているがその詳細な検討は現在、諸外国で行われている。ここでは砂岩に対して得られた分配係数を用い、液体状で連続に流入する場合を想定して地下水汚染の程度を目安として推定する。地層での減衰と流入する放射エネルギーが平衡状態となる(6-13)式を距離 x について表示すると次式が得られる。

$$x = \frac{U}{2\lambda} \left(\sqrt{4 \frac{D\lambda}{VU} + 1} + 1 \right) \ln C_0/C \quad (6-21)$$

(6-21)式は対象とする核種の半減期が非常に長く、 $4D\lambda/VU$ が1に比べて十分小さい場合、次式のように更に簡単に表される。

$$x = U/\lambda \cdot \ln C_0/C \quad (6-22)$$

$$U=V/(1+K_1/\alpha'), \quad \alpha'=p/(1-p)\gamma$$

いま、 $p=0.42$ 、 $\gamma=2.62(\text{g}/\text{cm}^3)$ 、 $V=0.86(\text{m}/\text{日})$ とし、砂岩に対して得られた ^{239}Pu の分配係数値 $2000(\text{cm}^3/\text{g})$ ³⁷⁾、 $\lambda=7.9\times 10^{-8}(\text{1}/\text{日})$ を用いて C/C_0 を10~20桁低減可能な距離を(6-22)式から試算すると37(10桁)~73Km(20桁)となる。粘土に対する ^{239}Pu の分配係数は約 $10^4(\text{cm}^3/\text{g})$ ³⁴⁾として得られているが、(6-22)式によれば所要距離 x は分配係数にほぼ逆比例するため、粘土地層では7.4(10桁)~15Km(20桁)となる。このように本章で対象としている浅地層への中・低レベル廃棄物中にTRUのような長半減期核種が混入した場合、崩壊系列を考慮していない親核種のみを対象とした簡易評価でも遠距離までの汚染が想定されるのでこのような廃棄物の混入をできるだけ避けるべきである。以上の結果は目安の所要距離を求めるための簡便な手法を述べたものであり、実際の処分に際しては地下水中での物理・化学的形態の同定、地層や地下水流動調査などが処分実行の前提として残されている。

均一な地層に対して得られた定常解(6-13)式は物理、化学的定数が変動する不均質な地層に対しても、ある条件下では使用可能である。すなわち、処分地点が地表面から比較的深く、雨水の浸透現象が直接的に地下水流動に影響を及ぼさないような地層を想定すれば流れ場は不定流(場所的に変るが時間的には不変)と考えられる。このような定常場でも流速以外に土粒子密度、間隙率、分配係数などが空間的に分布していることは十分に想定される。したがって、汚染評価を差分法で行うとしても、これらの定数が例えばFig. 6-21に示すように分布している場合はこれらの資料を得る必要がある。この後、図に示すように物理、化学的パラメーターがほぼ一定と考えられる区間に対象とする地層を分割して各区間に(6-13)式を適用すれば(6-23)式の関係から流入濃度とすべてのパラメーター値から敷地境界濃度を示す(6-24)式が得られる。

$$\frac{C_b}{C_0} = \frac{C_1}{C_0} \times \frac{C_2}{C_1} \times \dots \times \frac{C_i}{C_{i-1}} \times \dots \times \frac{C_{b-1}}{C_{b-2}} \times \frac{C_b}{C_{b-1}} \quad (6-23)$$

$$C_b = C_0 \prod_{i=1}^b \left[\exp \left\{ \frac{U_i - \delta_i}{2 D_i} x_i \right\} \right] \quad (6-24)$$

ここで、 U_i 、 D_i 、 δ_i 、は地下水流線に沿った区間 x_i での(6-11)式と(6-12)式に掲げられている定数に対応するパラメータであり、 C_b は敷地境界での地下水中濃度を意味する。地下水の流線に沿って放射性物質の流下量を配分し、流線が通過する境界上の各地点で(6-24)式を用いて濃度評価を行えばクリティカルパスを容易に検出することが可能である。

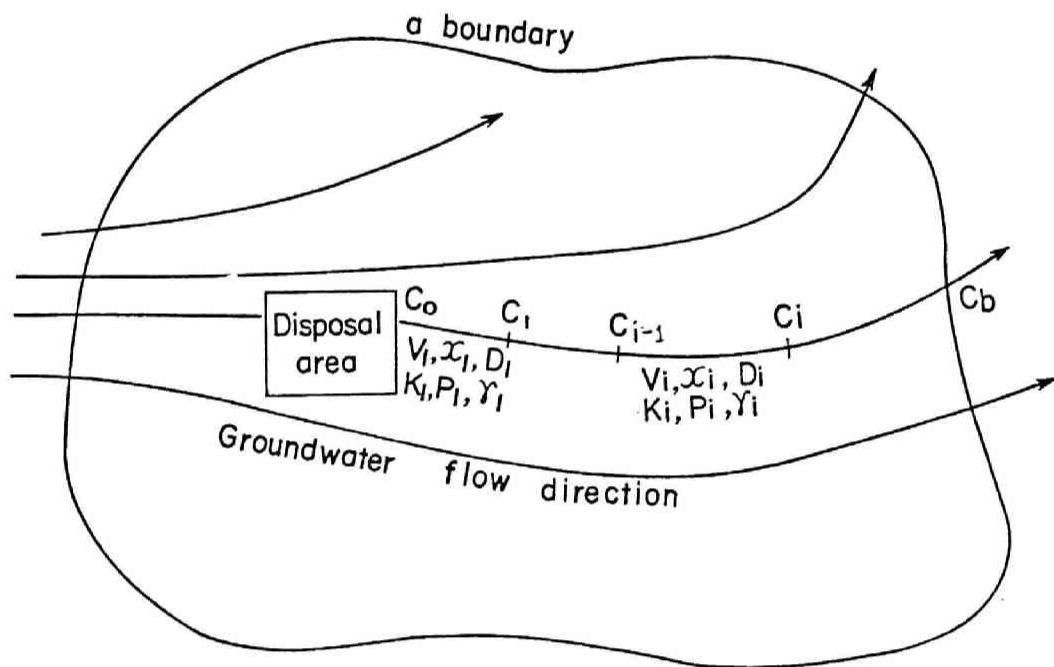


Fig.6-21 A typical procedure for dividing the disposal area where the geological media is heterogeneous, to predict the contaminant concentration C_b at a boundary of a site.

6.4.3.2 固化体投棄処分における地下水汚染評価

放射性廃液を固化体として処分する利点はその取り扱いが容易であることおよび溶出までの間に放射性減衰が期待できることなどであるが、固化体を対象として漏洩率や減衰を関連づけて評価した研究は少ない。(6-18)式では固化体から漏洩した放射性物質の地下水中濃度を算定する理論式を誘導した。そこで、ここでは直径(d)50 cm、長さ(L)1 mの円筒状固化体中に内蔵した ^{90}Sr ($M_0 = 20 \text{ Ci}$ 、 $C_s = 100 \text{ Ci/m}^3$)の漏洩率(η_b)を 10^{-1} 、 10^{-2} 、 10^{-3} および 10^{-4} (1/年)として濃度分布を算定した。 V 、 p 、 K_1 などのパラメータは前述した液体廃棄物の注入処分の場合と同じであり境界条件が異なるだけである。その計算結果をFig.6-22 に掲げる。これによれば、 η_b が0.1

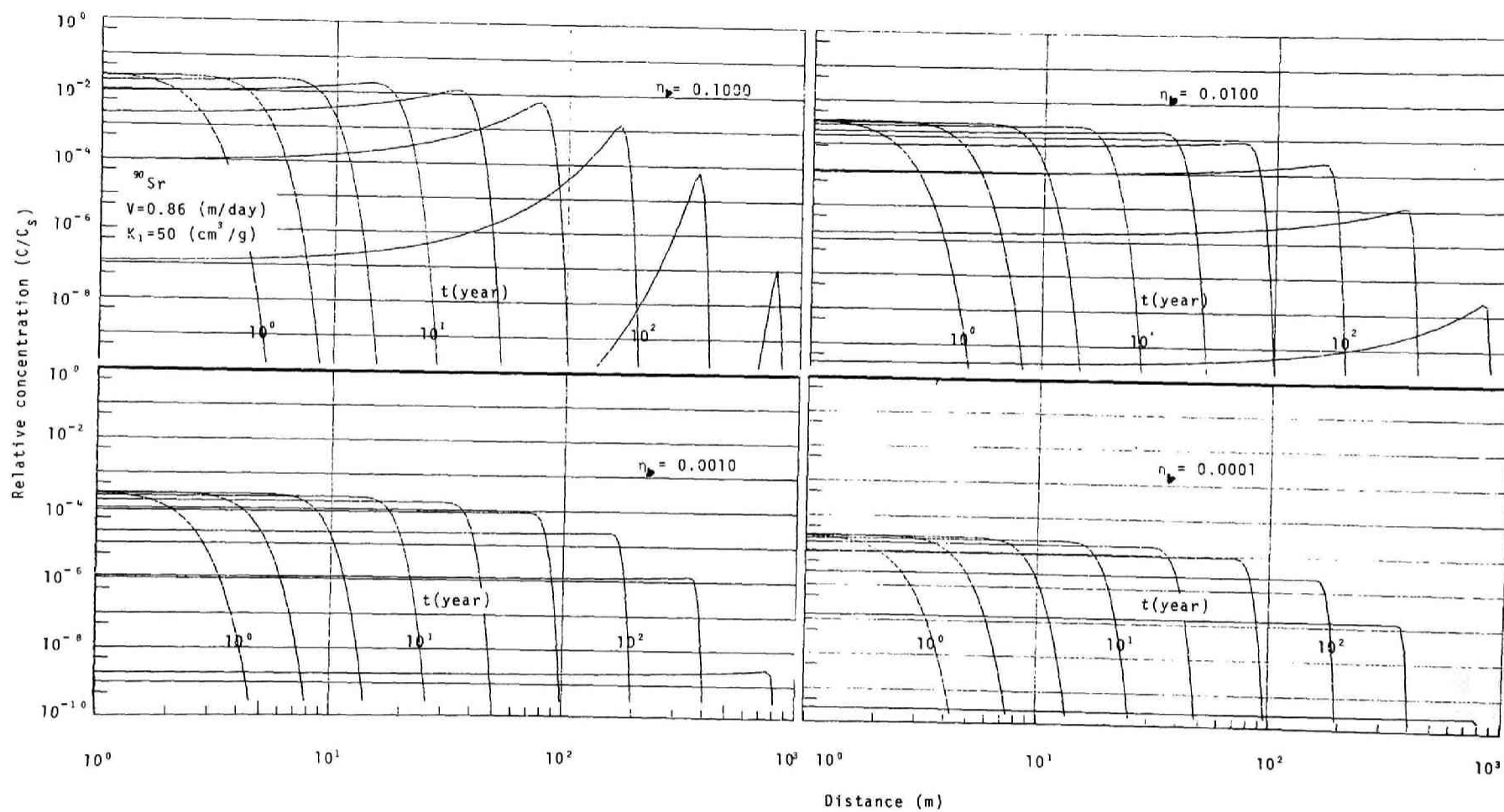


Fig. 6-22 Concentration profiles of ^{90}Sr in groundwater at progressive times, calculated for four leakage rate constants η_p of the solidified body.

と大きい場合には減衰の効果が現れるまえに固化体から地下水中へ漏洩する量が多いため投棄後の時間が経過するにつれて、前述した間けつ状に注入した濃度分布 (Fig. 6-20) の結果と類似した三角波状の分布を示している。そしてピーク濃度のみを比較した場合、約200年後に300~400m地点に出現する値は投入初期の地下水濃度に比べて2桁程度低くなるに過ぎず、これは前述した固化しない液体廃棄物の場合の結果と大きな差はない。すなわち、 $\eta_b=0.1$ 程度ではピーク濃度が出現してこれを低下させるほど固化の効果はないことが判明した。そこで η_b を次第に小さくして計算した場合は、 C/C_0 が $1\sim 10^{-10}$ の範囲では三角波状のピーク濃度は次第に小さくなり、 η_b が 10^{-3} になれば距離の全般に渡って地下水濃度はほぼ η_b の大きさに比例して減少することが判る。したがって、パルス注入のような三角波状の分布が現れない漏洩率 (すなわち ^{90}Sr の場合は 10^{-3}) 以下にしなければ固化による減衰効果を期待できないことも明らかにされた。

固化体からの放射性核種の漏洩率は通常、構成材の溶解作用を考慮するため、 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ の単位が使用されている。そこでここでは評価に用いている固化体をアスファルト (同形状で比重2) とすれば、これの漏洩率は $10^{-5}\sim 10^{-4}\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ である³⁷⁾ことから、本研究で用いている $\eta_b(\text{y}^{-1})$ としては $2\times(10^{-9}\sim 10^{-10})$ となる。そこで η_b を 10^{-8} 程度までの値として用いることは現実的な仮定であると考えられるので、いま敷地境界下の地下水中濃度を $3\times 10^{-8}\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ と設定すれば η_b 、初期埋設量(M_0)、境界地点までの距離(x)などに関して以下のような組み合わせが算定できる。

$\eta_b(\text{year}^{-1})$	$M_0(\text{Ci})$	$x(\text{m})$	$t(\text{year})$	$C_b(\text{Ci}/\text{m}^3)$
10^{-4}	2×10^1	8×10^2	$10^{2.67}(468)$	3×10^{-8}
10^{-8}	2×10^1	2×10^2	10^2	3×10^{-8}
10^{-8}	2×10^5	8×10^2	$10^{2.67}$	3×10^{-8}

このように漏洩率を 10^{-4} から $10^{-8}(\text{y}^{-1})$ と小さくすることにより処分量 M_0 が同じ場合は距離 x を $1/4$ 、モニタリングに必要な時間 t を $1/4.68$ に短縮することが可能であり、 x 、 t を同じにすれば η_b を4桁下げることにより M_0 を 10^4 倍とすることができる。

6.5 結 語

本章では野外における地下水調査を実際に行い、そこで得られた情報および室内実験の結果を併せて考慮し、放射性廃棄物の処分に関連した地下水汚染の評価とその方法について述べた。すなわち、6.1では従来の地下水調査法を概観し、水理・地質学的調査に加えて天然放射性核種やアクティバブルトレーサ法など放射能測定技術を利用する調査法の意義を述べた。6.2では天然放射性核種の1つである ^{222}Rn を対象とし、その濃度が低い雨水や地表水との混合および地中での時間・空間的分布から地下水流動の定常性などに関する情報を得た。6.3では地下水位の継続測定や揚水試験などの結果から地下水流速を推定するとともに直接的に安定な元素をトレーサとして地下水の流向・流速を測定し、地形や地層との関連性のもとに検討した。6.4ではこの調査地域を地層処分のモデル層と想定し、地下水汚染評価とその方法について述べた。すなわち、はじめに放射性廃液の連続もしくは間けつ注入処分に対して地下水中の非定常な汚染分布を推定する式および減衰のため汚染がある一定範囲以上に拡大しない影響圏を算定する理論式を誘導した。つぎに地層での地下水流速、分散係数、敷地境界までの距離などの条件により処分地点の地下水中濃度を境界上で目的とする濃度まで低減することが可能か否かを判断する評価式を提案し、固化体処分についても漏洩率、減衰などを考慮して固化の有効性および汚染の評価などを行った。

参 考 文 献

- 1) 木村重彦：地下水へのトリチウム利用、原子力工業、第21巻、第4号、p.32 1975.
- 2) 木村重彦、小前隆美：ビスマス-214による地下水脈の探査法について、昭和52年度農業土木学会講演要旨集、p.368 1977.
- 3) 木村重彦 他： ^{222}Rn によるダムの漏水調査について、同上、p.370 1977.
- 4) Ambrohn, R. : Elements of geophysics as applied to explorations for minerals, oil and gas, MacGraw-Hill, p.372 1928.
- 5) 初田甚一郎：放射能探査について、物理探鉱、Vol.2, p.1 1949.
- 6) 村上悠紀雄 他：土岐市周辺地区におけるラドン分布、日本原子力学会誌、Vol.7(2), p.105 1965.
- 7) Ulomov, V.I. and B.Z. Mavashev : On the Tashkent earthquake of Apr. 26, 1966, Akad. Nauk. Uzvek U.S.S.R., F.A.N., Tashkent, p.188 1971.
- 8) 脇田 宏 他：ラドンによる地震予知研究報告、No.1~No.3 東大震研セミナー、1974.
- 9) 尾池和夫 他：中国における地震予知、地震2 Vol.28、p.75 1975.
- 10) Miyake, Y., et al. : Content of uranium, radium and thorium in river waters in Japan, The Natural Radiation Environment, Univ. Chicago Press, p.219 1964.
- 11) Holtzman, R.B. : Lead-210(RaD) and polonium-210(RaF) in portable waters in Illinois, Ibid., 1964
- 12) Kranner, H.W., G.L. Schroeder and R.D. Evans : Measurement of the effects of atmospheric variables on radon-222 flux and soil-gas concentrations, Ibid., p.191 1964.
- 13) 野口正安：液体シンチレーション計数技術(X)、特殊な利用法(2)、ラドンの測定、Radioisotopes, Vol.24 No.10, p.69 1975.
- 14) 松下 進：日本地方地質誌、近畿地方、p.201, p.251 朝倉書店、1971.
- 15) Itihara, M., et al. : Stratigraphy of the Plio-Pleistocene Osaka Group, J. Geosciences, Osaka City Univ., Vol.19, Art.1, 1975.
- 16) 藤田和夫 他：大阪層群とそれに関連する新生代層、地球化学 6、1951.
- 17) 福井正美、桂山幸典：京都大学原子炉実験所高中性子束炉建設予定地周辺の地質および地盤に関する調査研究、KURRI-TR-160、1977.
- 18) 脇田 宏 他：多摩川下流域の地盤隆起と地下水中のラドン濃度の変化、地震、第29巻
- 19) Fukui, M., K. Katsurayama : The ^{222}Rn content of groundwater in strata of the Plio-Pleistocene Osaka Group in the Sennan area, Japan, J. Hydrology, Vol.60, p.197 1983.
- 20) 福井正美：大阪層群浅層地下水と ^{222}Rn 濃度、衛生工学シンポジウム講演論文集、p.186、京都大学衛生工学科創立20周年記念事業実行委員会、1978.
- 21) 福井正美：地下水水質指標としての自然放射能とその変動、第33回土木学会年次学術講演会概要集(II)、p.293 1978.

- 2 2) Knutsson,G. and H.G.Forsberg : Laboratory evaluation of ^{51}Cr -EDTA as a tracer for ground water flow, Isotope in Hydrogy, IAEA SM-83/42, p .629 1963.
- 2 3) Todorovic,Z. and A.Fillip : Movement of complex compounds through different soil types, Isotope and Radiation Technique in Soil Physics and Irrigation Studies, IAEA SM-94/22, p .241 1967.
- 2 4) Mercado,A. and E.Haievy : Determining the average porosity and permeability of a stratified aquifer with the aid of radioactive tracers, Water Resources Res. Vol.2, p .525 1966.
- 2 5) 福井正美、桂山幸典 : 京都大学原子炉実験所高中性子束炉建設予定地周辺の地下水に関する調査研究、KURRI-TR-162、1977.
- 2 6) 山本荘毅 : 地下水調査法、古今書院、1957.
- 2 7) Saffigna,P.G., D.R.Kenny and L.L.Hendrickson : Halide analysis in soils with a bromide electrode, Soil Sci. Plant Anal.,Vol.7, p .691 1976.
- 2 8) 西牧研壯 : 放射性核種の地中での挙動に関する調査研究、KURRI-TR-182、1978.
- 2 9) 木村重彦 他 : 人工の放射性追跡子による地下水流れの研究、農業土木試験場報告、第7号、p .91 1969.
- 3 0) 天正 清 : 開田赤枯病の原因、稲によるヨウ素の特異的吸収を解明、Isotopenews, Vol.277, p .6 1977.
- 3 1) 井上頼揮、森沢真輔 : 放射性廃棄物地中処分場の立地選定、(I)安全評価の一方法、日本原子力学会誌、Vol.14, No.10、p .522 1972.
- 3 2) 福井正美 : 放射性核種の土壌への収着、第6回放医研環境セミナー、放射性物質による陸圏の汚染と線量推定の諸問題報文集、p .68 1978.
- 3 3) 福井正美、内田滋夫、桂山幸典 : 放射性廃棄物処分による地下帯水層汚染の簡易評価法、保健物理、Vol.16、p .11 1981.
- 3 4) Fukui,M., K.Katsurayama and S.Uchida : Estimation on a contaminated subsurface aquifer by ^{90}Sr resulting from the disposal of radioactive wastes into ground. Ann. Rep. of the Res. Reactor Institute, Kyoto Univ., Vol.13, p .75, 1980.
- 3 5) Saltelli,A., A.Avogadro and G.Bertozzi : Assessment of plutonium chemical forms in groundwater, The migration of long-lived radionuclides in the geo-sphere, p .141, OECD/NEA, Bruxelles, 1979.
- 3 6) Saltelli,A. : Migration modelling of different plutonium chemical forms through porous media, ibid., p .165 1979.
- 3 7) Harmstra,J. and B.Verkerk : Review of Netherlands Programme for geological disposal of radioactive waste : Nuclear power and its fuel cycle proceedings of an international conference, Vol.4, p .467, IAEA-CN-36/289, Salzbrug, 1977.
- 3 8) Bähr,W., et al. : Recent experiments on the treatment of medium level wastes and spent solvent and on fixation into bitumen, Management of radioactive wastes from the nuclear fuel cycle, p .133, IAEA-SM-207/81, Vienna, 1976.

第7章 結 論

7.1 本研究の総括および成果

原子力エネルギーを有効にかつ長期間利用するためには核燃料サイクルがクローズドシステムとして確立されなければならない。そのダウンストリームでは放射性廃棄物による環境汚染問題がはじめに解決されなければならない。したがって、今日の環境行政が環境基準の設定とその遵守を監督指導することのみに留まらず、環境アセスメントを指向する姿勢は時代の趨勢であると考えられる。

そこで本研究では放射性物質による環境汚染の中からとくに地・水圏を対象とし、環境汚染を事前に評価するための基礎的な諸問題から幾つかを取りあげ、実験的および理論的な検討を加えた。すなわち、第1章では環境汚染源としての放射性物質の由来やその量を天然に存在する放射性核種と区別して取りまとめた。第2章では地下水中における溶質の基礎的な現象である分散機構を、また第3章では分子拡散現象を対象とした。第4章では放射性物質が地中を移動する場合、第2章および第3章で取扱ったような物理的現象に加えて生じる主として化学的な吸着現象について実験的に検討し、第5章ではこのような挙動を予測するための数値解析を行うとともに、実験的に得られた挙動パターンを吸着式のパラメーターと対応させて分類した。すなわち第4章では放射性核種が地中を移動する場合、それが種々の環境因子(流速、土粒子径、共存イオン種、pH、濃度など)により受ける影響を野外では検討することが困難であるため室内実験により行ったものであり、これは放射性廃液の漏洩など不測の事態にさいして比較的狭い範囲で精密に汚染の評価を行う場合に用いられると考えられる第5章の理論的な検討と併せて貴重な資料となる。これに対して第6章では放射性廃棄物処分による広い範囲でのフィールドの汚染を評価する場合に必要な野外調査を実際に行い、地中移動に影響を及ぼす地下水流動を始めに検討した。そしてこの調査地をモデル地区として野外試験で得た知見および室内試験の結果をもとにして放射性物質による地下水汚染を簡便に評価する方法について論述した。

各章に関する本研究の成果およびその概要は以下に示すとおりである。

第1章：

放射性物質による環境汚染が問題となるのはそれが種々の環境から人体へ摂取され、個人への身体的影響だけではなく集団への遺伝線量を増加させることにもよる。そこで本章では環境汚染源として放射能の放出実績の具体例を示すとともに、人体が自然の放射性物質およびフォールアウトなどにより地球的規模で被曝している程度を主として文献調査に基づいて要約した。ついで原子力平和利用により発生する放射性廃棄物の処理、処分法に関する従来の研究の概要を総括し、極低レベル廃棄物の環境への放出および高レベル廃棄物の環境からの隔離処分を、今後原子力エネルギーを活用するに際して社会が受けいれざるを得ない方式であることを強調した。この場合、とくに環境への放出処分についてはそれが直接的に人類社会にフィードバックされ、被曝線量を高める恐れのあることから環境基準設定の必要性和環境モニタリングの重要性およびそれらに関連づける放射能管理指標の有効性を指摘した。また、放射性物質による環境汚染が人体に直接に影響を及ぼすほどに顕在化していない現在において、モニタリングの補助的な役割および人体に対する被曝線量評価を安全側に試算するためにも環境中における放射性物質の挙動を明らかにする必要性、さらにこの場合、自然現象が複雑であり挙動に及ぼす影響因子の多いことから、現象を単純化したサブシステ

ムについて研究を累積する必要性を説き、本研究の目的と意義を明確にした。

第2章：

2.1 では土壌のような多孔性媒質内の溶質の分散現象に関する研究が地下水流動を検討するためのトレーサーを選択する研究とともに開始され、流出濃度を予測するために種々の理論式が得られていることを文献調査に基づいて述べた。

2.2 では2.1 で参照した理論式から、2つの境界条件により得られた分散現象を表す2つの解を取りあげ、得られる分散係数値を比較した。そして解は異なるものの媒質内の流速が $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ cm/sec}$ の範囲では豊浦標準砂に対して実測された値に有意差のないことが判明した。

2.3 では種々の多孔性媒体を充填したカラムを用い、分散現象に影響を及ぼすと考えられる物理量(空隙内平均流速 V 、充填材粒径、充填長さ L など)をパラメータとして実際に分散係数 D を求めた。始めに豊浦砂およびガラスビーズを用いて種々の流速に対してペクレ数 $Pe (=VL/4D)$ を求めた結果、この値がほぼ一定であることを確認した。このことは得られた分散係数値 D がほぼ流速に比例することを意味している。また種々の流速に対して得られる Pe 数が一定であることは、実際の分散現象として現れている破過曲線フロントの勾配が流速によらずほぼ同程度であることを意味している。したがって種々の充填材に対して分散係数を比較する場合は同一流速で行わなければならないことを指摘した。この論議に基づいて得た種々の粒径充填材に対する D/V 値の結果から、長さの次元を有するこの量が微視的な流塊の流路の違いに基づく実際の分散を表す物理量と関連したパラメータであることが推定された。また、同一流速で比較した場合、同じ媒体ではフロントの流下距離が異なっても分散係数はほぼ一定になることを実験的に明らかにした。以上の結果から D/V を含む Pe 数を算定することにより、放物型の偏微分方程式を用いて定量的に濃度予測が可能であることを確認した。

2.4 では2.3 までの議論に基づいて HTO をトレーサーとし、連続流入境界条件下で得た Pe 数を用い、種々の流入境界条件(単一矩形波とその複合波)の流出濃度予測が精度よく行えることを実証した。

第3章：

汚染評価の対象となる環境のサブシステムの1つとして湖沼もしくは海洋を想定し、その底質土層内における放射性核種の挙動に関する基礎的な研究を行った。

3.1 では従来の研究が主として底質土のモニタリングに偏っており、底質土層内での汚染物質の進行が分子拡散を主因とする遅々とした現象であることから、拡散に基づく実験的および理論的研究が十分ではないことを指摘した。そして汚染進行のパラメータとなる見かけの拡散係数を求め、定量的な論議を進める必要性を述べ、本章における研究の目的と意義を明確にした。

3.2 では底質土汚染を定量的に評価する場合の見かけの拡散係数を測定するに先立ち、第2章で分散現象に対する物理的因子の影響を検討したことに対応して、拡散現象についても種々の充填材を用いて媒体への吸着が無視できる HTO もしくは ^{36}Cl を使用して底質土の空隙率や土壌構造などの物理的特性と有効拡散係数との関連性について検討した。はじめに空隙率がほぼ同じであるガラスビーズ 0.1、0.6 および 1.0 mm 径充填粒子内の有効拡散係数はそれぞれ 5.7×10^{-6} 、 7.8×10^{-6} および $9.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ と粒径の大きい充填材ほど大きくなる傾向が判明したことから、 HTO の拡散に際して多孔性媒体との接触面積の影響のあることが推定された。豊浦砂に対してその吸着量がほとんど無視できる塩素イオンの有効拡散係数は溶質の濃度(10、100および $1000 \mu\text{eq}/\text{cm}^3$) に依存して 9.4×10^{-7} 、 1.3×10^{-6} および $5.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ と大きくなることが判明した。また、このなかで濃度影響の少ない分子拡散係数値の平均値である $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ は吸着現象が生ずる場合に

評価に用いる見かけの拡散係数を算定するための基本的な物理量として採用される。池および圃場底質土内におけるH T Oの有効拡散係数は 1.2×10^{-6} (今池底土) および $5.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ (圃場土)であった。池底土はシルト質砂壤土、圃場土はシルト質埴土に属し、後者のほうが細土成分は多いが圧密が進行せず、空隙率が約50 %と大きいことから間隙内の連続性が良く、したがって屈曲度が小さいことから圃場土の有効拡散係数が大きくなるものと推定された。

3.3 では底質土に対して化学的な吸着現象も生じる汚染機構をも対象とするため、はじめに内陸土壌における重金属や放射性物質の吸着特性を従来の研究成果について概観するとともに、底質土層内での放射性物質の挙動に関する数値モデル研究の必要性を論じた。ついで、このような吸着現象を伴う拡散現象を対象とした従来の研究について、この実験的手法の困難性を指摘するとともに、それを解消するために非定常境界条件を用いた理論的方法による見かけの拡散係数の測定法を提案した。また、パルス状に汚染物質が閉鎖水域に放出されたような条件を想定して、より一般的に使用できる無次元化した拡散距離および時間に対する底質土汚染を予測する理論式を誘導した。このような拡散現象を室内実験で検討するために ^{85}Sr 、 ^{60}Co 、 ^{65}Zn 、 ^{54}Mn 、 ^{109}Cd 、 ^{144}Ce 、 ^{106}Ru 、 ^{95}Zr 、 ^{137}Cs などを混合した模擬廃液を用いて砂層内の吸着を伴う拡散実験を行った。その結果、模擬廃液のpHが大きくなるにつれて2価イオン状放射性核種の底質表層における吸着濃度が高くなる即ち砂層への進行が遅くなる傾向がみられること、溶質濃度に関しては ^{85}Sr および ^{54}Mn の濃度依存性は小さいが ^{137}Cs については特に大きいことなどが明らかにされた。そして砂層内における2価イオン状放射性核種の見かけの拡散係数は $^{85}\text{Sr} : (2 \sim 6) \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、 $^{54}\text{Mn} : (1 \sim 5) \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、 $^{109}\text{Cd} : (3 \sim 18) \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、 $^{60}\text{Co} : (3 \sim 7) \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、 $^{65}\text{Zn} : (1 \sim 8) \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ として求められた。これらの値は砂層吸着分布に見られる易動性を定量的に示していることが判明した。しかしながら、多価イオン状の放射性核種については一連の実験で得られた拡散係数の変動が大きく、また吸着濃度の分布を理論式により予測する場合もその誤差が大きいことから、それらに対する吸着モデルの検討を今後の課題として残した。沿岸海洋に放出された放射性核種による海底砂の汚染もしくは放射性廃棄物の深海投棄や海洋底処分に對する検討もここでは実施していないが、本章で提案した実験方法および理論は特に塩分濃度が高い環境では適用され易いので今後の研究の基礎となり得るものと考えられる。

第4章：

飽和地下帯水層における放射性核種の挙動に関する知見を得るため、現象を単純化したサブシステムを想定し、主としてこの現象の解明に有効なカラムを用いて実験的研究を行った。

4.1 では環境中には放射性核種の挙動に影響を及ぼす因子が多いことから、それらを個々に検討してその度合を把握する必要性を述べ、本章における研究の目的と意義を明確にした。

4.2 では放射性核種が土壌に吸着される場合、その吸着特性が土壌の種類や構造により大きな影響を受けることから、主として文献調査に基づいて土壌の成因、構成物質(主として粘土鉱物)および土壌コロイドの物理、化学特性を概観した。

4.3 では放射性陰イオン(^{32}P 、 ^{35}S 、 ^{131}I 、 ^{36}Cl など)が地下水中に漏洩した場合を想定し、その易動性を実験的に検討した。その結果、 ^{36}Cl の豊浦砂に対する被吸着能は非常に小さく、地下水中への漏洩に際してはその易動性がH T Oとほぼ同程度であり、実験に用いた陰イオン状放射性核種のなかでは最も大きいことを明らかにした。これに対して、従来、土壌への被吸着能が小さく、地下水トレーサーとして有効であるとされてきた I^- は、担体濃度が約 $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ 以上であれば吸着損失は少ないが、無担体状では易動性の大きいものの以外に非常に被吸着能の大きい成分が溶存することも明らかにされた。これは深層への高レベル放射性廃棄物処分に際して被曝線量の寄与が

大きい ^{129}I に対するパラメータの決定に際して有用な情報であると考えられる。

砂層に一旦吸着された $^{35}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ は塩化カルシウム溶液でこれを溶離した場合、イオン交換現象にみられるカチオンの破過曲線の形状と類似しているが、蒸留水を用いて溶離した場合は流入させた濃度よりも高い流出濃度が検出されることから、これの吸着機構が砂粒子表面での難溶性化合物(CaSO_4)の生成反応であることが推定された。

^{32}P は溶液中での存在形態が単純ではないが、そのカルシウム化合物の溶解度が非常に小さいため土粒子表面に強く固定され、その吸着現象はほぼ非可逆的であること、したがって ^{32}P の半減期が短いことからその漏洩に際して広範囲な土壤汚染は考えられないことなどが判明した。

4.4 では4.3 に対応するものとして放射性無機陽イオンが地下水中へ漏洩した場合を想定し、その易動性を従来行われているような単に破過曲線としてだけではなく、砂層内の吸着分布を観察する手法によっても実験的に検討した。

はじめにバッチ法により得られる分配係数値は土壤微粒子成分により2～5倍変動することおよび豊浦砂とKJRで採取した細砂に対する1価および2価イオン状放射性核種の被吸着能の大きさの順位は $^{137}\text{Cs} > ^{65}\text{Zn} > ^{109}\text{Cd} \approx ^{60}\text{Co} > ^{54}\text{Mn} \approx ^{85}\text{Sr}$ であることが明らかにされた。4種類の土壌10gをそれぞれ約2cmに充填した小カラムを用いて得た破過曲線からは上述した放射性核種のうちで2価イオン状のものは可逆的にカルシウムイオンとの交換平衡が達成され、その易動性は比較的大きいこと、 ^{95}Zr 、 ^{95}Nb 、 $^{110\text{m}}\text{Ag}$ 、 ^{106}Ru 、 ^{137}Cs および ^{144}Ce などは被吸着能が大きく、非可逆的な機構が認められることなどが明らかにされた。また易動性が比較的大きい ^{85}Sr 、 ^{60}Co および ^{65}Zn も有機溶媒抽出実験からpHが6～8以上の条件下では OH^- との加水化により溶存形態の変化する結果が示され、これに伴ってpHを変化させたカラム実験でもそれらの挙動の変化する現象が確認された。処分地層の環境(Cl^-)および処分廃液の由来(NO_3^-)などにより共存する陰イオンの種類が放射性核種の地下水中での挙動に及ぼす影響を検討した結果、 $^{110\text{m}}\text{Ag}$ および ^{106}Ru に顕著な差異が認められた。すなわち、どちらの核種も硝酸イオン系では塩素イオン系よりも易動性の大きい現象が認められた。模擬廃液中における放射性核種の担体濃度は豊浦砂に対しては間隙水溶液中の総カチオン濃度が $10^{-1} \mu\text{eq}/\text{cm}^3$ 程度以上になれば競合吸着により濃度の依存性の大きくなることが判明した。砂層に流入する模擬廃液量を増加させる場合、その吸着分布はイオン交換吸着に基づくと推定される2価イオン状核種でも平衡状態を示すプラトー部と非平衡状態のフロント部とに明確には区別されず、流入端においてさえ徐々に吸着濃度が高くなり、瞬間的に流入濃度と固相濃度の平衡が達成されない現象が認められた。このようにして一旦吸着させた分布を塩化カルシウム溶液で溶離させた結果では2価イオン状核種の分布帯の先端は前述した易動性の傾向に順じて可逆的に流動する現象は認められたが、特に流入端においては脱離現象が理論的な解析解で得られるようなすみやかにゼロになる傾向はなく、吸着濃度が低くなるにつれて脱離速度もおそくなる傾向を示している。このことは2価イオン状核種に対して可逆的な吸着モデルを用いて汚染を評価する場合、安全側の仮定となることを明らかにしたことになる。

流入する溶液のpHによる影響を詳細に検討した結果、以下のことが判明した。すなわち、全般的には砂層に流入する溶液のpHが低くなれば H^+ の阻害作用により土粒子単位重量あたりの吸着量が減少することから2価イオン状核種の易動性は大きくなるが、多価イオン状核種については溶液中での存在形態が多核錯体を形成し難く遊離した状態となり易いためイオン交換吸着力が強くなって易動性が小さくなると考えられる現象が認められた。そして2価イオン状核種に対するpHの効果は、それが2以下ではほとんど砂層に吸着されないことから間隙水と同程度の流速で移動することが判明した。 $4 \leq \text{pH} \leq 8$ ではこの影響度が最も小さく、したがって土粒子に対する核種固有

の親和性が易動性に現れている。その順序は前述したバッチ法の結果とほぼ同じであり、第3章で行った拡散実験による易動性の順序とも一致している。 $pH > 8$ では2価イオン状核種の易動性は pH が中性の場合よりもさらに小さくなるが、その分布フロントの変化は $2 \leq pH \leq 4$ の場合よりも少ない。このようなアルカリ性側での被吸着能の増加の傾向は放射性核種が OH^- と結合し易い順序と一致しており、 pH が高くなるにつれて易動性の小さくなる原因が土粒子表面での水酸化物としての生成反応に基づく現象であることが推定された。

第5章：

本章では汚染物質の挙動を予測する場合に支配的な因子となる吸着モデルを対象とし、特に Sr と Cs イオンを例にしてその挙動を検討した。

5.1 では過去に提案された種々の吸着モデルとその単純な境界条件下で得られている解析解を概観するとともに、現象を忠実にモデル化するためにはそれらのモデルを合成することや非線形のモデルを適用範囲の広いものとして用いる必要があることを説いた。

5.2 では土粒子に対する放射性核種の吸着現象が単一の反応式では表現できない場合を想定し、重ね合わせたモデルを実際に提案するとともに、非線形吸着式を物質収支式と連立させて挙動を予測する差分法を示した。この場合、吸着モデルとしてはLindstrom らがバッチ系内の反応で速度定数が吸着量の函数となるものを流れ系に適用した。ついで解析的には得られない重ね合わせモデルとともに数値解析を行い破過曲線や吸着分布を求め、モデルの特徴やパラメータの特性を検討した。そして第4章で実験的に得られた種々の放射性核種の流出パターンと対応させ、非可逆反応式と可逆反応式を重ね合わせたモデルのパラメータを変化させることによりそれらの挙動をより精度よく表わせることを明らかにした。

5.3 では保健物理学上、特に重要視されている ^{90}Sr (トレーサー： ^{85}Sr) および ^{137}Cs を対象としてこれらの挙動をより詳しく実験的および理論的に検討した。 ^{137}Cs は第3章および第4章において無担体状では被吸着能が最も大きく、したがって易動性の小さな核種の1つであることは確認されているが、濃度依存性が大きく再処理廃液中では必ずしも無担体状とは考えられない。また Sr は分配係数が小さくて易動性の大きい核種の1つである。カラム法により得られた等温吸着線は ^{137}Cs ではFreundlich型であり、その結果、破過曲線の立ち上がり点が担体濃度の増加とともに速くなる現象として現れることが判明した。これに対して Sr の場合は等温吸着線はほぼHenry型であり、砂層内での挙動がHiesterらにより提案された2成分混合イオン交換吸着式によって精度良くモデル化されることを確認した。この場合、濃度依存性が小さいことからHenry型吸着式によっても近似することは可能である。

Cs イオンを一旦吸着させ、塩化カルシウム溶液および蒸留水の2種の脱離液で溶離させた破過曲線の相違から、この細砂への吸着が土粒子表面のイオン交換と粒子内へ拡散して吸着される2つの機構から構成されると推定される現象を明らかにした。そしてこの実験結果に基づいて5.2で提案した合成モデル(外部吸着現象にはHiesterらのモデル、内部吸着にはLangmuir型モデル)を適用し、これが従来の線形単一吸着モデル式よりも適合性の良好な結果を与えることを実証した。とくに脱離過程で現れるTailing 現象もこのモデルによって良く表現される。

第6章：

土壌ならびに地下水の放射能汚染には前章までに論じた種々の物理、化学的な現象が複雑に関連するとともに、Fieldにおける実際の地下水流動の影響も大きいことは明らかである。

6.1 では従来の水理学および地質学的な地下水の調査法に加えて自然放射性核種や後放射化法などを用いた地下水トレーサーの放射能的手法の有用性を記述するとともに、それらの方法を用いて

行った本章における地下水調査の目的と意義とを述べた。

6.2 では天然に存在する放射性核種のうち、 ^3H や ^{14}C などは宇宙線との核反応による生成以外に核爆発実験や原子力平和利用によっても地球上の濃度が高められたことからトレーサ-の利用は困難になったが、 ^{222}Rn やその他の自然放射性核種の利用の可能性をはじめに述べた。

KUR敷地内の約10000 m^2 の区域でボーリング孔内地下水位を ほぼ1年間調査して以下のようなことが判明した。

- (i) 地下水位の年間の変動幅は特異地点を除けば0.5~3.5mであり、不透水性の粘土層で被覆されている地点の水位変動は少ない。
- (ii) 地形の形状から凹地に隣接する地点の地下水位は降雨現象との応答が鋭く、孔内水位が10m以上も上昇する特異的現象が頻発する。
- (iii) 全般的に水位の変動は春から夏にかけての雨季に上昇し、夏から冬にかけての高温による蒸発および乾燥によって低下する。そして深層地下水の揚水による影響はなく、浅層地下水位としてのバランスが保たれている。
- (iv) 砂層および粘土層が互層をなしている地域では単純に地下水位のレベルから動水勾配は決定できない。この場合、水位は砂層に現れるので同一砂層の水位レベルのみを選定すればこれが地層の勾配と一致し地下水の流動が推定できる。この調査地では北北西であった。

この調査地で主として地下水中の自然放射能をトルエン抽出法により液体シンチレーションカウンタ-を用いて測定し、はじめにこの方法で測定される核種が ^{222}Rn のみであることを確認した。

地下水以外の環境試料水のなかでは池水および積雪の融解水が検出下限濃度(約1pCi/l)以下、雨水が数pCi/l~10pCi/lと低いことが確認された。またKUR敷地外の沖、洪積層に位置する社寺の井戸水濃度は特に水質の悪い地点を除けば180~330pCi/l、KUR敷地内の大阪層群深層地下水は310~410pCi/l、同じくその浅層地下水は20~350pCi/lであることが明らかにされた。浅層地下水でも雨水や表流水などが浸透する場所の濃度は20~130pCi/lと低いが、上部に不透水層が存在する地下水の濃度は100~350pCi/lと高い。また、地下水位勾配を検討した場合のように同一砂層に水位が現れている地下水濃度はほぼ同程度であることも明らかにされた。このように地下水中の ^{222}Rn 濃度は水位に加えて地層の成層や雨水の浸透などに関する情報を水理学的手法以外の方法で与える有用性のあることが実証された。

6.3 では6.2 で調査した地域の北西部に位置する比較的狭小な地域(約100 m^2)の最も地表に近い浅層の帯水層のみを対象とし、主として6.2 で用いた以外の方法(揚水試験および人工トレーサ-法)により地下水調査を行った。はじめに地形および地層の概要を述べ、南北方向の地下水の動水勾配が北方へ1/10~2/10程度傾斜していることを明らかにした。ついで傾斜地において修正平衡式を用いた方法により揚水試験を行い、地下水の流速を0.2~0.6m/日であることを算定した。これに対して Br^- および I^- を直接の地下水トレーサ-とした調査では、観測井で得られる濃度フロントの最急勾配から決定される流速がほぼ0.5m/日であり、前述した水理学的手法による値とオーダ-的に一致したものが得られた。また Br^- の放射化分析法により得られた分布からは地下水の流向がほぼ北北西であり、地層の傾斜と一致していることも明らかにされた。

6.4 では上述したような大阪層群に位置する調査地が日本に広く分布している地層の標準層となっていることから、この調査により得られた地下水流速や分配係数値を安全側に推定して用いることにより放射性物質による地下水汚染現象を評価した。はじめにこのような評価に際しては対象とする地域の地層や地下水流動に関する調査が予め必要であることを述べた。

室内試験により易動性の大きいことが明らかにされている2価イオン状核種を含む放射性廃液を

連続的に流入させた場合の地下水の汚染圏をはじめに評価した。その結果、 ^{90}Sr 以外の2価イオン状核種および ^{137}Cs は流入地点から100m以内で減衰により平衡状態が達成され、汚染範囲はそれ以上に拡大しないことが判明した。 ^{90}Sr は流入地点の地下水濃度(中レベルとして $1\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ を想定)を許容濃度よりも十分低い濃度として10桁低下させるためには1.7Kmの距離が必要となる。そこで地層の化学的な特性から分配係数が $100\sim 1000\text{cm}^3/\text{g}$ と大きくなる地域を選定できればその距離は800~80mに短縮することが可能である。

地層に流入する放射エネルギーと地層に存在する放射能の減衰量が平衡状態になる式から、対象とする地層により敷地境界で流入濃度 C_0 を C にまで低減させるためにはその地層が平均的にどの程度の分配係数を有する必要があるかを評価する式を誘導した。また場所的に分配係数や流速などの物理、化学的パラメーターが分布している地層において敷地境界での地下水濃度を評価する式も誘導した。さらに流入条件を連続としてではなく、1年および10年とした場合についても ^{90}Sr について検討したが、ピーク濃度を著しく低減させることは不可能であり矩形波状として処分する利点は特にないことを明らかにした。また、砂層や粘土層を対象として ^{239}Pu が不純物として混入した場合、それが流入地点濃度の10~20桁低くなるためには数Km~数十Kmの距離が必要になることから低レベル廃棄物中へのその混入は可能な限り避ける必要のあることを指摘した。

以上は放射性廃棄物を液体状で連続的に処分するような評価上最も厳しい条件で地下水汚染を検討した結果であるが、通常の処分法と考えられる固化体投棄法についてもその漏洩率や減衰効果を考慮した地下水汚染を評価する一般式を流れの主軸方向としてではあるが誘導した。液体状の処分法では問題のあった ^{90}Sr を固化体として処分する場合、固化体からの漏洩率を0.001/年以下にしなければ液体の矩形波状処分法の場合のようにピーク濃度が出現し、固化体に保持している間の核種の減衰効果が現れないことも明らかにした。

7.2 今後の研究課題

底質土層内での核種の挙動に関しては海洋投棄処分および海洋底処分に関連して、より吸着能が大きい底泥による実験を特に酸化・還元条件をコントロールして行う必要がある。また深海でのマンガニ団塊などの生成機構の解明をも含めて生活環境へのフィードバックが小さいと考えられる海洋底下処分による評価を早急に確立することが望まれる。

低レベル放射性廃棄物の処分に関しては諸外国で行われている高レベル廃棄物に対する地下実験施設を浅地層についても設置し、放射性物質をたとえ使用しなくても地下環境の物理・化学的特性を調査・研究する必要がある。ここではこのような研究項目を具体的には列挙しないが、この他にも固化体漏洩率の改良、処分場での土木工学的な手法による人工バリアの設置、地下水の非流動化など、半減期が短いことから効果的な対策が期待できる。また今後、増大するこの種の廃棄物に対してDe Minimisレベルが設定された場合、主として医化学関連廃棄物の処分による環境汚染評価も必要と考えられる。

21世紀を展望するとき、返還廃棄物を含む高レベル長半減期放射性廃棄物の処分法を確立することは最も重要である。廃棄物格納容器、Buffer材などに関する地下処分場周辺での核種挙動、岩石圏での地下水と核種の移動、生態圏でのこれらを総合した結果としての被曝線量評価など、わが国ではまだこれらの研究が緒についたばかりであり、大学においても実施が可能と考えられる基礎的な研究課題が多く残されている。

謝辞

本研究は筆者が主として京都大学原子炉実験所において行った研究のうち、本論文の表題に関する研究成果を原子炉実験所筒井天尊教授および工学部衛生工学教室の井上頼輝教授、寺島泰教授の御指導のもとに取りまとめたものであり、ここに記して感謝の意を表します。本研究は筆者が京都大学工学部衛生工学教室に在籍し、放射線衛生工学教室、岩井重久教授の下で卒業論文「多孔体内における分子拡散と拡散係数の測定法について」および修士論文「底質土層における放射能汚染について」を行ったのに端を発し、京都大学原子炉実験所において継続して行ったものである。その時より筆者に助言と指導を惜しまれなかった前記の諸先生方に加えて、懇切な指導と研究環境を提供して頂いた原子炉実験所の桂山幸典教授、良好な研究環境を創出して支援いただいた放射線管理研究部の諸氏ならびに助言と本論文の取りまとめを奨励して頂いた原子エネルギー研究所の高橋幹二教授、さらに第6章ではフィールド調査と数式計算において助力していただいた京都大学農学部大学院生(当時) 内田滋夫氏(現:放射線医学総合研究所、環境放射生態学研究部)に深く感謝いたします。

